SÉRIE VIII. — TOME IV. OCTOBRE 1943.

LE JOURNAL DE PHYSIQUE

ET

LE RADIUM

SUR UNE CONDITION A VÉRIFIER PAR LES CHAMBRES D'IONISATION POUR LES MESURES EN RAYONS γ

Par Mlle C. CHAMIÉ,
Institut du Radium.

Sommaire. — La chambre d'ionisation de A. Debierne, ainsi que les plaques photographiques qui interceptent, à des distances variables, un faisceau mince de rayons γ mettent en évidence les lois de l'optique auxquelles obéit le faisceau. On en déduit que la vérification du principe de conservation d'énergie par un faisceau de rayons γ est une condition nécessaire qui doit être vérifiée par les chambres d'ionisation de modèle quelconque destinées aux mesures de précision en rayons γ et à la détermination des coefficients d'absorption.

Les phénomènes secondaires qui accompagnent le rayonnement γ primaire voilent les lois de l'optique auxquels les rayons γ obéissent. Néanmoins, avec des récepteurs appropriés, on peut les mettre en évidence en utilisant des faisceaux minces de rayons γ.

Pour avoir des faisceaux minces de rayons γ, un tube de verre contenant 100 mg de radium élément, était placé verticalement dans une cavité à l'intérieur d'un bloc de plomb perforé au-dessous du tube par un canal de 10 cm de longueur et de 0,5 cm de diamètre. L'axe du canal faisait le prolongement de l'axe du tube. Le tube avait 3 cm de longueur et 3,6 mm de diamètre extérieur. Dans cette position verticale, le sel s'entassait au fond du tube et occupait une hauteur de 1,5 cm. Un filtre de plomb de 0,5 cm était placé soit immédiatement au-dessous du tube, soit à la sortie du canal. Dans une autre série d'expériences, le tube de radium était remplacé par une source de radon contenue dans une sphère de 3 mm de diamètre avec une pointe qui dépassait légèrement la surface à l'endroit où le verre avait été scellé. La sphère contenait 300 millicuries de radon et représentait mieux une source ponctuelle que le tube.

Les récepteurs des faisceaux étaient des plaques photographiques ou des chambres d'ionisation qui se plaçaient perpendiculairement à l'axe du canal au-dessous du bloc à distances variables entre 15 cm et 80 cm de la source.

Photographies des faisceaux. — Pour obtenir des impressions photographiques des faisceaux minces de rayons γ, il faut des temps de pose longs de plusieurs jours suivant les cas. Les images photographiques produites par les faisceaux sont des taches circulaires qui diminuent d'intensité dans la région de la pénombre. En examinant les taches, on aperçoit un anneau circulaire à leur périphérie, mais ce n'est qu'une illusion optique, car l'anneau disparaît si l'on remplace les plaques par du papier photographique; il disparaît également aux mesures photométriques des taches. La figure 1 représente le diagramme photométrique de la tache obtenue sur la plaque photographique par l'action d'un faisceau mince de rayons γ pendant deux jours. Les images ne changent pas suivant qu'on place le filtre de plomb soit à l'entrée, soit à la sortie du canal. De même, elles ne changent pas si pendant le temps de pose la plaque est recouverte d'écrans de plomb; les filtres de plomb ne manifestent leur influence que sur le fond de la plaque qui est plus ou moins voilé par le rayonnement diffusé à travers le bloc de plomb. Si l'on place la plaque obliquement à l'axe du canal, on obtient une tache elliptique produisant la même illusion optique de l'existence d'un anneau qui disparaît à la photométrie.

En mesurant le diamètre des taches et en comparant les diagrammes photométriques, on trouve que les images photographiques produites par les faisceaux se comportent comme des figures homo-

thétiques dont le diamètre augmente avec la distance à la source, comme on pouvait le prévoir par construction géométrique des rayons sortant du canal dans les conditions données du dispositif.

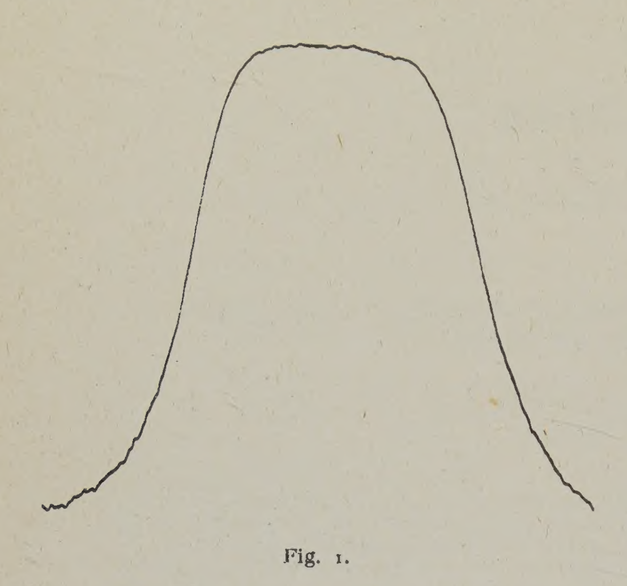


Fig. 1.

Ionisation produite par les faisceaux. — Les chambres d'ionisation qui recevaient le faisceau étaient recouvertes par un écran de plomb de 0,5 cm. Pour avoir le courant d'ionisation provoqué par le faisceau dont on connaissait l'impression photographique, on faisait deux séries de mesures : la première avec le dispositif tel qu'il a été décrit précédemment où le bloc de plomb avait un canal et la deuxième avec un dispositif identique mais sans canal. La différence des deux mesures donnait le courant d'ionisation i dû uniquement au faisceau sortant du canal. Deux modèles de chambres ont été employés : le condensateur de A. Debierne et celui de E. Rutherford.

Le condensateur de A. Debierne (1) est un cylindre de 52 cm de diamètre de base et de 6 cm de hauteur avec une électrode de 49 cm de diamètre, parallèle à la base et isolée à l'ambre qui perfore la base inférieure. Le condensateur recevait le faisceau mince de rayons γ dans sa partie centrale. Les mesures, à des distances variables, ont donné pour le courant i des valeurs constantes de l'ordre de 2.10^{-3} U. E. S. pour le tube de 100 mg de Ra. Aucune diminution de i n'a pu être observée avec l'éloignement de la source dans les limites des expériences. Ainsi, la chambre d'ionisation de A. Debierne met en évidence le principe de la conservation de l'énergie rayonnante du faisceau de rayons γ sortant du canal.

Par contre, avec la chambre du modèle de E. Rutherford de 11 cm de diamètre et de 8 cm de hauteur avec une électrode de 5 cm de diamètre, malgré la petite dimension de la base du cône de rayons qui entrent dans la chambre par rapport au diamètre de la chambre, on observait une décroissance régulière du courant i. La courbe logarithmique de cette décroissance était une droite dont la pente variait légèrement avec le déplacement et l'intensité de la source.

Nous avons signalé (2) les avantages que présente le grand condensateur de A. Debierne sur la chambre d'ionisation de E. Rutherford. A ces avantages, il faut ajouter maintenant la vérification du principe de conservation d'énergie.

Pour expliquer ces résultats, on peut supposer que l'utilisation du rayonnement secondaire ne se fait pas de la même manière dans les deux chambres d'ionisation. En effet, le faisceau entrant dans la chambre de A. Debierne est entouré d'une masse d'air très importante qui utilise aussi le rayonnement secondaire au voisinage du faisceau; l'élargissement du faisceau avec l'éloignement de la source dans les limites des expériences est trop faible pour modifier l'ionisation dans cette masse. Par contre, dans la chambre de E. Rutherford, la masse d'air qui entoure le faisceau diminue notablement avec son élargissement, ce qui produit une diminution appréciable de l'ionisation totale. La diminution du courant nous renseigne sur l'ionisation produite dans la masse d'air entourant le faisceau. Quant à l'ionisation produite à l'intérieur du faisceau, elle doit rester constante, avec l'éloignement de la source, pour les deux chambres.

Deux règles pratiques s'imposent comme conséquences de ces expériences :

1° Toute chambre d'ionisation en rayons γ destinée à des mesures de précision, doit pouvoir vérifier le principe de conservation d'énergie. C'est une condition nécessaire à laquelle doit obéir le condensateur quel que soit son modèle.

2° La détermination des coefficients d'absorption doit être faite avec des faisceaux minces de rayons γ qui permettent de vérifier le principe de conservation d'énergie.

Conclusion. — *La vérification du principe de conservation d'énergie par les faisceaux minces de rayons γ peut servir de critérium pour choisir les chambres d'ionisation et pour préciser les conditions expérimentales des mesures des coefficients d'absorption.*

(1) Mme P. Curie, *Radioactivité*, 1935, Hermann, Paris.

(2) Mlle C. Chamié, *Revue de Métrologie*, mars 1942, pp. 43-50.

ÉTUDE DU DÉPLACEMENT DES PARTICULES CRISTALLISÉES AU SEIN D'UN MÉTAL SUBISSANT UNE DÉFORMATION PERMANENTE

(Formation de textures hélicoïdales et de textures fibreuses.)

Par R. JACQUESSON,
Laboratoire de l'Institut Polytechnique de l'Ouest.

Sommaire. — La texture acquise par une microéprouvette d'Al monocristalline, tordue jusqu'à rupture, est du type hélicoïdal. Le métal semble donc se comporter comme un solide isotrope parfaitement élastique au point de vue des déplacements des particules cristallisées.

On explique ainsi la formation de la texture fibreuse, d'axe privilégié 110, obtenue par action des torsions alternées.

Première partie.

Les déplacements des particules cristallisées, constituant un métal, pendant le processus de la déformation permanente se rattachent à deux types qui paraissent bien différents : on observe d'abord des bandes de glissement qui se forment suivant des lois connues par déplacements *parallèles* de couches contiguës, de part et d'autre d'une surface de discontinuité. D'autre part, on assiste, dans certains cas, à la formation de structure à direction privilégiée dans laquelle les particules cristallisées se placent dans tous les azimuts autour d'un axe commun *pqr*, qui est sensiblement parallèle, dans chacune d'elles, à une direction fixe Δ. La formation d'une telle structure est incompatible avec la théorie des glissements puisqu'elle nécessite une *rotation* des particules métalliques.

Nous avons étudié, sur des monocristaux d'aluminium, à l'aide des rayons X, l'élaboration de textures dans la phase de déformation permanente produite par des torsions simples ou alternées pour déceler le mécanisme de leur formation.

Pour que les résultats observés soient facilement interprétables, il est nécessaire que les modifications de structure du cristal initial soient étudiées au même point de l'éprouvette d'essai au fur et à mesure que la déformation du cristal augmente : c'est pourquoi nous avons choisi les déformations par torsion qui laissent inaltérées la forme et les dimensions du cylindre monocristallin tordu. Ces éprouvettes d'essais étaient constituées par des fils d'Al monocristallins de diamètre 0,8 mm et de longueur variant de 4 à 8 mm. La micromachine de torsion est diposée sur la camera de sorte que la microéprouvette n'a pas besoin d'être changée de place pendant toute la durée de l'essai qui peut aller jusqu'à la rupture du fil soit par torsions simples, soit par torsions alternées.

Étudions d'abord les premières : nous tordrons le fil monocristallin d'angles allant continuellement en croissant et pour chacun de ces angles, nous prendrons un diagramme avec les rayons X.

1° Torsions simples inférieures à 6°/mm. — La dislocation du cristal se manifeste par l'allongement des spots du diagramme de Laue en taches radiales de longueurs inégales. Des diagrammes de ce genre ont été étudiés dans une autre Revue (*Mécanique*, juillet-août 1939) et interprétés quantitativement. Nous retiendrons seulement le résultat : le cristal initial s'est scindé en particules cristallisées à l'intérieur desquelles l'organisation cristalline reste inchangée. L'analyse quantitative des clichés montre que, *seul*, un des systèmes de plans réticulaires parallèles a subi la déformation prévue par le calcul (celui-ci suppose essentiellement une déformation hélicoïdale : un point à une distance r de l'axe et z de la section d'encastrement tourne d'un arc égal à $\tau r z$) et a entraîné, dans son mouvement de gauchissement, l'ensemble des particules.

Ces plans sont ceux des plans cristallographiques principaux qui font, avec l'axe de torsion, l'angle le plus voisin de 45°. Nous voyons ainsi comment la structure et l'anisotropie cristallines interviennent dans la dislocation d'un cristal d'aluminium.

Nous rappellerons aussi quelques faits caractéristiques s'observant pendant la détorsion. Supposons l'éprouvette tordue d'un angle unitaire (en degrés/mm) voisin de 6°/mm par exemple. Elle est depuis longtemps dans le domaine de déformation permanente, la limite d'élasticité étant très faible pour des cristaux d'aluminium et certainement inférieure à 1/2°/mm. Les taches radiales du diagramme obtenu avec le fil ainsi tordu dénotent un écart angulaire entre les particules initialement parallèles dans le cristal vierge. Si l'on diminue le couple agissant jusqu'à zéro, la torsion du fil

diminue spontanément de τ à τ_1, voisin de 5°/mm (torsion résiduelle sous couple nul, point B du diagramme torsion-couple) et les taches radiales diminuent un peu de longueur : ce fait montre qu'après un léger retour les unes vers les autres

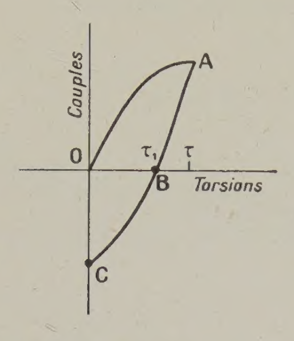


Fig. 1.

provoquant la réaction élastique de τ à τ_1 les particules cristallisées restent *calées* dans une position voisine de celle où les avait amenées la torsion τ bien que le couple agissant soit maintenant nul.

Mais ce « calage » n'est pas très énergique. Un couple antagoniste ramenant le fil à l'état de torsion nulle (point C, *fig.* 1) provoque la reconstitution du cristal dans sa structure initiale comme le montre le diagramme de Laue de ce cristal détordu.

Ce mécanisme est peu compatible avec la formation de glissements, essentiellement irréversibles, empêchant le retour à la structure initiale.

Ce n'est qu'après plusieurs torsions et détorsions successives que les taches radiales ne redeviennent plus ponctuelles quand le fil est détordu : le « calage » entre particules est devenu effectif; une détorsion, quelle que soit sa valeur, ne peut le supprimer.

2° **Torsions supérieures à** 6°/mm. — Continuons à éclairer le cristal progressivement tordu par la lumière complexe donnée par une anticathode de Mo, lumière dans laquelle domine la radiation K_α.

Apparaissent d'abord (6°/mm $< \tau <$ 10°/mm) de courts segments barrant les taches radiales (*cliché* 2). Dans la tache provenant de l'étalement d'un spot *pqr*, le segment considéré se trouve très près de l'intersection de cette tache avec l'anneau de Debye-Scherrer, *pqr*, donné par la radiation K_α avec de l'Al pulvérulent.

Ces segments proviennent donc de la réflexion de la radiation K_α sur les plans *pqr* d'une particule cristallisée amenés par déplacement angulaire sous l'incidence convenable.

Lorsque la torsion augmente, les taches radiales s'estompent et disparaissent finalement tandis que les segments ci-dessus s'allongent et se courbent. Le diagramme présente un aspect caractéristique (*clichés* 3, 4, 5, 6, 7, torsion en degrés/mm = 16, 24, 36, 56, 82). Il est formé de secteurs curvilignes plus ou moins longs, non centrés sur le point d'impact du faisceau direct et dont l'évolution, avec des torsions croissantes, paraît au premier abord assez compliquée. Les uns s'atténuent, d'autres se forment, s'allongent, s'épaississent. Enfin, pour des torsions de plusieurs dizaines de degrés/mm, on observe des courbes d'allure elliptique, à épaississements localisés assez difficiles à séparer dans la région centrale du cliché (*clichés* 8 et 9, *cliché* 12, agrandissement de la région centrale de 9).

Le grand axe de ces courbes elliptiques est incliné de 45° environ sur l'axe du fil, tantôt à droite, tantôt à gauche suivant le sens de la torsion imposée au cristal (comparer par exemple clichés 10 ou 11 à 6). Ces diagrammes ne s'observent avec netteté que si le faisceau X est assez large (1 mm environ) tout en restant parallèle.

3° **Hypothèse d'une structure hélicoïdale.** — Il est facile de s'assurer que cet aspect caractéristique des diagrammes n'est pas dû à la formation de tensions internes qui pourraient modifier dans telle ou telle direction les paramètres réticulaires : un recuit, même poussé jusqu'à un commencement de recristallisation, les laisse inchangés bien que les tensions internes soient disparues.

Nous supposerons alors que *les plans réticulaires cristallographiques deviennent par torsion assimilables à des hélicoïdes.*

Cette hypothèse se présente naturellement à l'esprit. Cependant, elle est loin d'être évidente à priori : elle revient en effet à assimiler le cristal à un milieu isotrope continu, élastique, alors que nous savons qu'il se trouve dans la phase de déformation permanente et qu'il est constitué, du fait de la dislocation produite par la torsion, par un agglomérat de microcristaux. Dans ce milieu, de structure plus granulaire que continue, une surface hélicoïdale *pqr*, provenant d'un des plans *pqr*, ne peut être au plus que l'enveloppe des éléments de ce plan subsistant à l'intérieur des microcristaux. Il est plus exact encore de dire que cette surface hélicoïdale, si elle existe, constitue une surface moyenne avec laquelle les éléments plans font de part et d'autre des angles très petits : elle serait formée avec eux, comme l'était le plan *pqr* avant toute torsion, dans le cristal en mosaïque.

Ainsi, dire que les plans réticulaires deviennent des hélicoïdes revient à supposer un arrangement hélicoïdal des microcristaux produits par la dislocation du cristal.

Pour chercher sous quelle forme cette hypothèse peut être vérifiée expérimentalement, nous supposerons un milieu isotrope et continu dans lequel une torsion transforme les plans en surface hélicoïdale parfaite.

Le problème à résoudre est donc celui de la

réflexion d'une radiation que nous supposerons, maintenant, monochromatique sur une famille d'hélicoïdes provenant de plans initialement parallèles.

Réflexion d'un faisceau monochomatique sur une famille d'hélicoïdes parallèles. — Pour simplifier les calculs, nous prendons comme équation des plans d'un même système :

$$x \sin\alpha - z \cos\alpha + p = 0,$$

p étant un paramètre mesurant la distance des plans à l'origine. Si τ est la torsion par unité de longueur et Oz l'axe de torsion, un point de cote z tourne de l'angle τz. Ses coordonnées initiales étant $x = \rho\cos\varphi$, $Y = \rho\sin\varphi$, z, il devient, après la torsion, un point de coordonnées

$$X = \rho\cos(\varphi + \tau z); \qquad Y = \rho\sin(\varphi + \tau z; \qquad Z = z.$$

D'où

$$X = x\cos\tau z - y\sin\tau z;$$
$$Y = x\sin\tau z + y\cos\tau z; \qquad Z = z$$

et

$$x = X\cos\tau z + Y\sin\tau z;$$
$$y = -X\sin\tau z + Y\cos\tau z; \qquad z = Z.$$

Les plans sont transformés en surfaces d'équation

$$X\cos\tau Z\sin\alpha + Y\sin\tau Z\sin\alpha - Z\cos\alpha + p = 0.$$

Considérons les normales à tous ces hélicoïdes en tous les points de même cote Z (section droite du fil tordu). Leurs paramètres directeurs sont :

$$f'_X = \cos\tau Z\sin\alpha,$$
$$f'_Y = \sin\tau Z\sin\alpha,$$
$$f'_Z = \tau(-X\sin\tau Z + Y\cos\tau Z)\sin\alpha - \cos\alpha$$
$$= \tau\rho[-\cos\varphi + \tau Z)\sin\tau Z$$
$$+ \sin(\varphi + \tau Z)\cos\tau Z]\sin\alpha - \cos\alpha$$
$$= \tau\rho\sin\varphi\sin\alpha + \cos\alpha.$$

Reportons à une origine commune O' et à un système d'axes $O'x'y'z'$ parallèle au précédent, toutes les directions de ces normales. Nous remarquons que

$$\frac{f'Y}{f'X} = \operatorname{tg}\tau Z \quad (fig.\ 2).$$

Il s'ensuit que toutes les normales en des points de cote Z se projettent sur le plan $O'x'y'$, suivant une même droite $O'n$ faisant avec $O'y'$ un angle $\Phi = \tau Z$.

Elles font avec cette direction $O'n$ des angles Φ définis par

$$\operatorname{tg}\Phi' = \frac{f'_Z}{\sqrt{f'^2_X + f'^2_Y}} = \tau\rho\sin\varphi - \frac{1}{\operatorname{tg}\alpha}.$$

compris entre les valeurs extrêmes correspondant à $\rho\sin\varphi = \pm R$

$$\operatorname{tg}\Phi'_0 = \tau R - \frac{1}{\operatorname{tg}\alpha}.$$

$$\operatorname{tg}\Phi'_1 = -\tau R - \frac{1}{\operatorname{tg}\alpha},$$

ou $\rho = R$, rayon du fil.

Si $O'N_1$ et $O'N_2$ sont les deux directions définies par ces angles Φ'_1 et Φ'_2, nous voyons en définitive, que toutes les normales aux différents points des hélicoïdes de cote Z sont comprises dans l'angle $N_1O'N_2$.

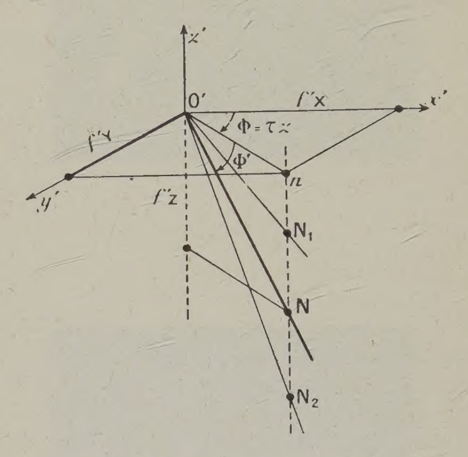


Fig. 2.

Si τ ou z varient, le plan axial contenant cet angle tourne puisque $\Phi = \tau z$ varie également et d'autre part, une variation de τ fait ouvrir ou fermer l'angle $N_1O'N_2$.

Pour qu'il y ait réflexion d'une radiation monochromatique arrivant parallèlement à Ox, à une hauteur z, sur l'ensemble des surfaces hélicoïdales, il faut que l'angle xON de la direction d'incidence Ox avec la normale ON soit égal à $\frac{\pi}{2} - \theta$ (θ = angle de Bragg). Il y a donc réflexion si la portion de plan $N_1O'N_2$ définie plus haut coupe le cône d'axe $O'x'$ et de demi-angle au sommet $\frac{\pi}{2} - \theta$ (*fig.* 3).

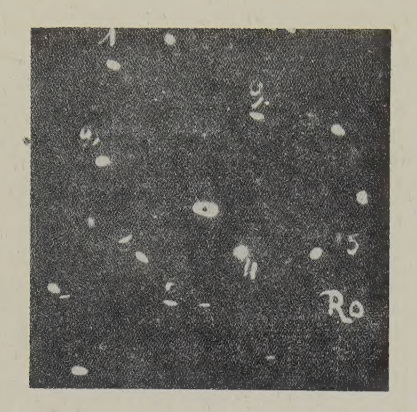
Discussion. — *a*. Examinons d'abord les conditions de réflexion dans une section droite (z = constante) quand on fait croître la torsion unitaire τ.

Pour une torsion nulle $\tau = 0$, les droites $O'N_1$ et $O'N_2$ sont confondues

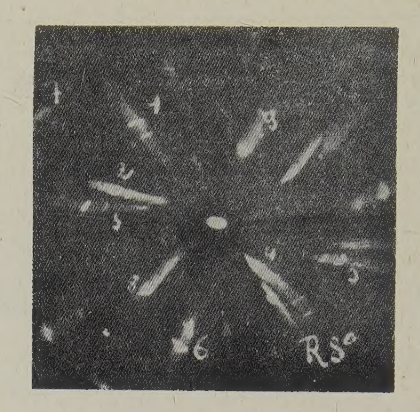
$$\operatorname{tg}\Phi' = -\frac{1}{\operatorname{tg}\alpha}, \qquad \Phi' = \frac{\pi}{2} - \alpha.$$

Il n'y a réflexion que si $O'N_1$ se trouve sur le cône : les plans considérés sont placés sous l'incidence de Bragg.

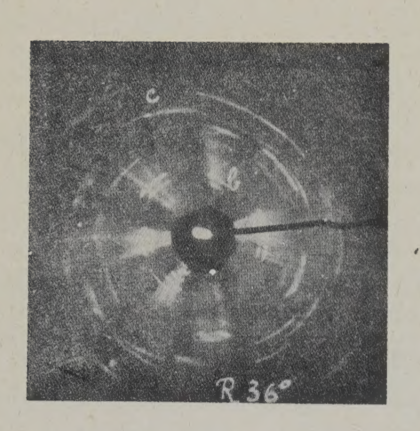
PLANCHE I.



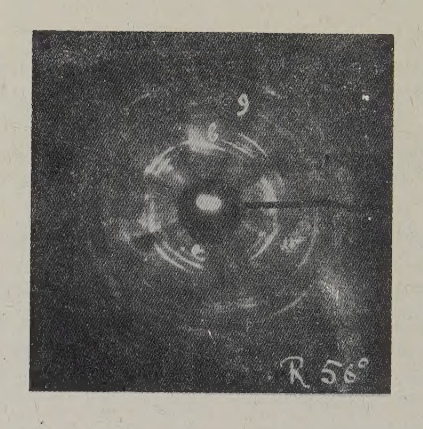
1.



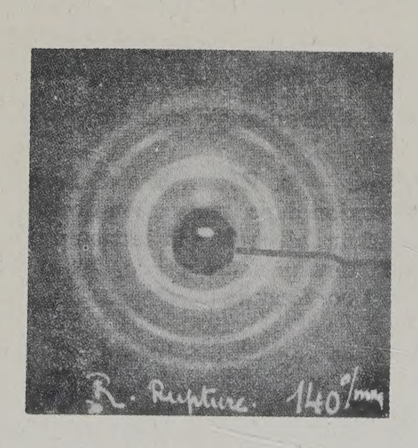
2.



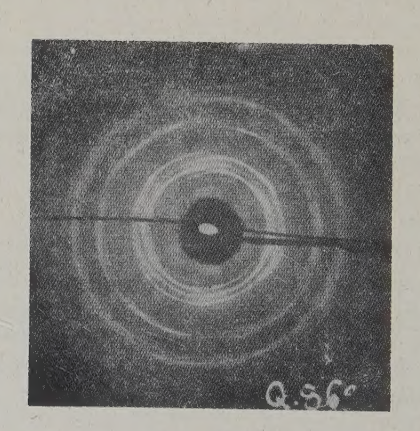
5.



6.

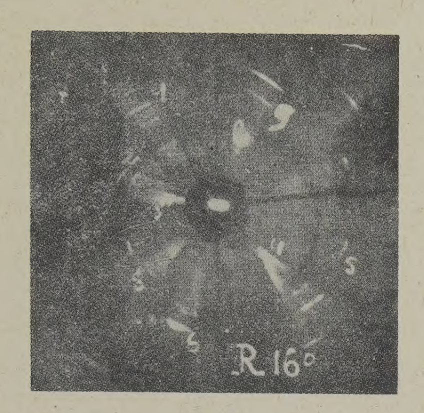


9.

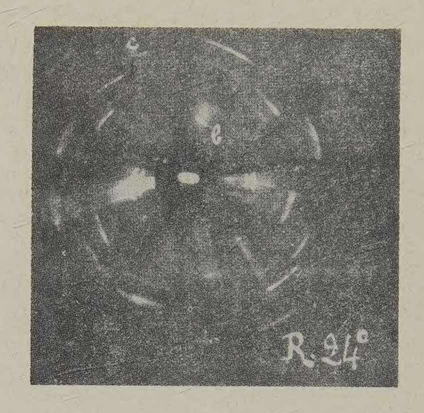


10.

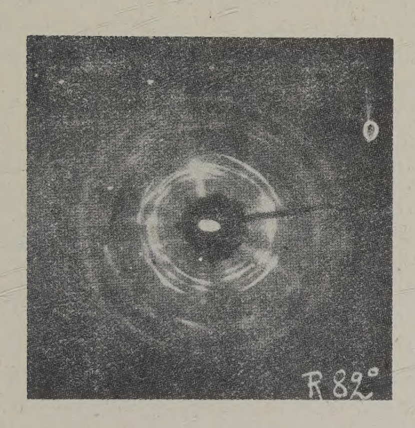
Planche II.



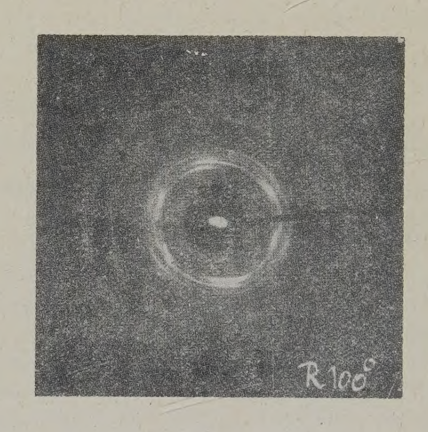
3.



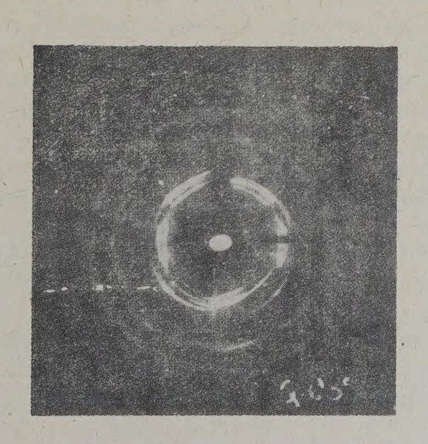
4.



7.



8.



11.



12.

Supposons que ce cas n'étant pas réalisé, τ croisse positivement. Le plan $z'O'N_1$ tourne autour de $O'z'$, puisque Φ augmente tandis que l'angle $N_1O'N_2$ s'ouvre progressivement. Par suite de ce double mouvement, une intersection $O'N$ peut se produire entre le cône Γ et la portion de plan $N_1O'N_2$, et il y a alors un rayon réfléchi pour la section droite de cote Z. La torsion continuant à augmenter, l'angle $N_1O'N_2$ peut s'ouvrir suffisamment pour qu'il y ait deux intersections avec le cône Γ et par suite deux rayons réfléchis.

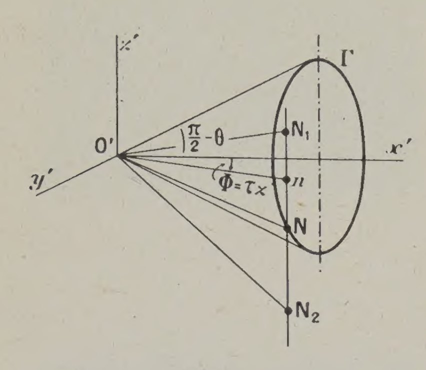


Fig. 3.

Un accroissement suffisant de τ peut faire sortir le plan mobile du cône $\left(\Phi > \frac{\pi}{2} - \theta\right)$ et supprimer toute réflexion sur les hélicoïdes à la cote Z.

b. Mais le faisceau X traverse le cristal tordu sur une certaine longueur. Pour chacune des sections droites intéressées il peut exister 1 ou 2 rayons réfléchis. Mais l'angle $\Phi = \tau Z$ étant fonction de la cote Z de la section considérée, ces rayons se trouvent dans des plans différents et tournent progressivement en engendrant un faisceau. L'intersection de celui-ci avec le film est une courbe qui n'est pas un arc de circonférence parce que les rayons qui le constituent ne partent pas du même point du fil étudié.

Vérifications expérimentales. — 1° On constitue un cylindre de poudre d'aluminium de même diamètre que le fil tordu et l'on fait son diagramme de Debye-Scherrer avec le faisceau X utilisé pour les structures hélicoïdales. On obtient ainsi des anneaux très épais. On constate que les courbes elliptiques se trouvent contenues dans l'épaisseur des anneaux, ce qui prouve l'influence de l'étendue du métal traversée par le rayonnement X.

2° On peut construire géométriquement, par points, les spots curvilignes et constater qu'ils ont un aspect analogue à ceux des diagrammes expérimentaux.

La figure 4 représente les spots obtenus, par cette construction, en supposant une torsion $\tau = 20°$/mm; un diamètre de 2 mm pour le faisceau X et, comme surfaces réfléchissantes, les hélicoïdes 100. La figure suivante 5 représente une courbe fermée qui serait obtenue pour une torsion $\tau = 80°$/mm.

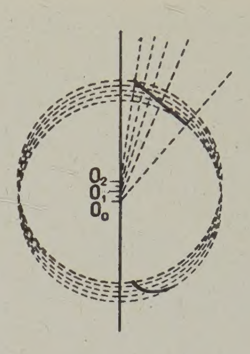


Fig. 4.

On constate l'analogie entre ces courbes et celles qu'on observe sur les diagrammes; les premières ont un caractère plus accusé par suite du grand diamètre (2 mm) supposé au faisceau incident pour la facilité du graphique.

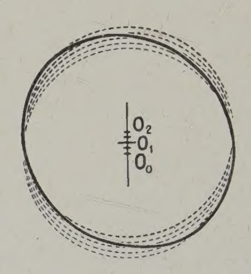


Fig. 5.

3° On peut enfin donner à la théorie un contrôle quantitatif. En effet, par une construction inverse de la précédente, il est facile de calculer l'angle $\Delta\Phi$ correspondant aux points extrêmes opposés d'un spot curviligne des diagrammes. Si l'on peut suivre l'évolution de ce spot en fonction de la torsion τ, on établit expérimentalement la courbe $\Delta\Phi = f(\tau)$. Le résultat des mesures et des calculs est concluant : cette courbe est bien une droite comme l'indique la théorie, car nous avons trouvé $\Phi = \tau z$. De plus, si l'on construit ces droites pour différents spots, on vérifie qu'elles sont parallèles, leur coefficient angulaire devant être le même et égal à Δz, différence des cotes des sections droites extrêmes intéressées par le faisceau X (*fig.* 6).

Conclusion. — Il ne semble donc pas qu'il puisse y avoir de doute sur la réalité d'une structure

hélicoïdale. Cependant la formation d'une telle structure est assez inattendue : il aurait semblé plus probable que les microcristaux, bouleversés au cours d'une déformation énorme allant quelquefois jusqu'à plusieurs tours par millimètre, prissent des orientations désordonnées sans rapport avec la structure initiale du cristal.

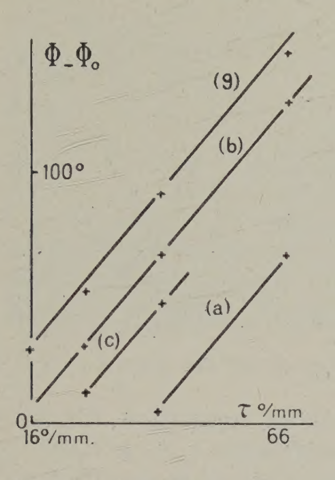


Fig. 6.

Au contraire, l'aluminium se comporte, bien au delà de son domaine d'élasticité, comme un solide isotrope et parfaitement élastique, puisque, dans les deux cas, des plans deviennent après torsion des hélicoïdes.

Plus exactement pour rappeler que, dans le fil d'aluminium tordu, les hélicoïdes sont formés d'une infinité de portions planes infiniment petites, nous dirons que la déformation, dans ce métal, reste *tangente* à celle d'un milieu parfaitement élastique même dans le domaine des déformations permanentes.

Bien que cela paraisse paradoxal, il devient ainsi légitime d'appliquer les résultats de la théorie de l'élasticité à l'étude des déplacements des particules au sein d'un métal en phase de déformation permanente. La seule différence entre les deux sortes de déformation (élastique ou permanente) est que, dans la seconde, les particules restent figées dans des positions relatives voisines de celles où les a amenées la déformation maximum imposée au métal. C'est l'ensemble de ces déplacements relatifs entre particules contiguës qui constitue la déformation permanente.

Dans certains cas, il est cependant possible que la structure cristalline du milieu intervienne d'une façon particulièrement nette, comme par exemple dans les déformations sous l'influence de faibles torsions : un plan cristallographique peut être amené à jouer un rôle prépondérant. Des faits analogues se manifesteront lorsqu'une déformation produira entre les différents éléments d'une particule cristalline des efforts de même ordre de grandeur que les forces de cohésion interatomiques. Telle surface ou tel axe cristallographique possédant une certaine cohésion et favorablement disposé pour supporter les efforts de déformation pourra rester intact pendant la dislocation du reste de l'édifice cristallin.

Deuxième partie.

Utilisons ces conclusions pour expliquer la formation d'une texture cristalline à direction privilégiée : sous l'action d'un travail à froid (laminage, tréfilage), les microscristaux, alors particulièrement ténus, se sont orientés de manière à ce que l'un de leurs axes *pqr* soit parallèle à une direction donnée Δ, mais ils peuvent avoir un azimut quelconque autour de cet axe privilégié.

Cette question est peut-être la plus obscure parmi toutes celles que pose l'étude des déformations cristallines. En effet, si l'on considère, comme on le fait généralement, que le mécanisme de ces déformations réside essentiellement dans des glissements, on ne peut guère comprendre que des particules puissent tourner suffisamment pour prendre toutes les orientations autour d'une certaine direction. Or, il nous est possible de l'aborder dans de bonnes conditions. Nous avons pu suivre, en effet, la formation d'une structure à direction privilégiée, à partir d'un monocristal d'aluminium sous l'action d'un nombre suffisant de torsions alternées.

Dislocation par torsions alternées. — Si l'amplitude de ces torsions ne dépasse pas quelques degrés par millimètre, on peut distinguer trois phases dans la dislocation cristalline avant d'obtenir la rupture complète :

1° Une brisure des cristaux en particules plus fines et légèrement dispersées, accompagnée d'un accroissement *rapide* des propriétés mécaniques suivantes : module de torsion ou de rigidité, dureté, frottement interne. Les spots des diagrammes de Laue s'allongent et s'élargissent. Phase relativement courte.

2° *Phase de modification lente* : la dislocation ne se manifeste presque plus par la modification d'aspect des diagrammes de rayon X, mais par la variation lente des propriétés mécaniques précédentes.

3° Une dernière phase de *dislocation rapide amorçant la rupture.* La dureté et le frottement interne augmentent, détectant un broyage encore plus intense des microcristaux déjà formés. Apparaissent alors des fissures et la rupture proprement dite commence. Ces fissures n'intéressent qu'une faible longueur de l'éprouvette qui perd, dans cette

région, toute résistance : la torsion s'y localise, les déformations deviennent considérables et perdent tout caractère hélicoïdal. C'est pendant cette dernière phase, et uniquement dans la région de la rupture, qu'apparaît graduellement une structure à direction privilégiée.

La planche 2 montre quelques stades de formation. Les taches longues et larges des diagrammes de Laue obtenus dans les deux premières phases deviennent plus diffuses et moins intenses tandis qu'apparaissent à l'intérieur ou dans leur proche voisinage quelques secteurs circulaires très courts ($G\,3\,b$); ces secteurs proviennent, comme le montre la mesure de leur distance au point central, d'impact de la réflexion des radiations K_α et K_β sur des plans réticulaires amenés par déplacement des particules cristallisées sous l'incidence convenable. Par exemple, les secteurs de la tache (*a*), du diagramme $G\,4\,b$, résultant de la réflexion de ces radiations sur les plans 110 et 200. Ils constituent des amorces des circonférences de Debye-Scherrer.

Le changement de structure s'accentue rapidement. Alors que le diagramme $G\,3\,b$ obtenu après 4300 torsions alternées garde le caractère général des diagrammes antérieurs à la phase de rupture, on commence à pressentir sur $G\,4\,b$ la formation d'anneaux (4550 torsions alternées); les taches radiales sont presque disparues en $G\,7\,b$ pour 4700 torsions alternées pour faire place à des secteurs circulaires isolés. Avec 50 torsions supplémentaires produisant d'ailleurs la rupture, nous obtenons, en $G\,8\,b$, un diagramme caractéristique. Les taches radiales ont complètement disparu, des secteurs circulaires sont venus s'ajouter aux précédents pour donner un diagramme analogue, sinon tout à fait identique, à ceux obtenus par Polanyi avec des structures à direction privilégiée.

A 2 mm de part et d'autre de la zone de fracture, la structure reste voisine de celle du cristal initial, à la dispersion des cristallites près. Nous voyons ainsi l'origine de la nouvelle texture cristalline : *elle est la conséquence des déplacements complexes que subissent les particules dans la région de la rupture.* Le mouvement hélicoïdal *seul*, direct ou alternatif, est *impuissant* à la produire.

Identification de la texture observée. — Nous indiquerons seulement la conclusion des recherches que nous avons faites pour identifier la texture observée (*Comptes rendus*, 9 août 1937).

Dans tous les cas étudiés, les particules cristallisées produites par le broyage du cristal primitif par les torsions alternées conservent une direction 110 parallèle à une direction Δ, à part une légère dispersion d'autant plus faible que le travail de dislocation a été plus court par suite d'une plus grande amplitude des torsions. La direction coïncide avec celle des directions 110 du cristal initial qui fait avec l'axe du fil d'essai ou axe de torsion l'angle le plus petit, tant que cet angle ne dépasse pas quelques degrés. Dans le cas contraire, la droite Δ est plus rapprochée de l'axe du fil que la direction 110 du cristal qui vient d'être définie, ce qui revient à dire que les cristallites tendent à mettre leur direction commune parallèlement à l'axe de torsion, la rupture intervenant avant que le fait soit entièrement réalisé.

Quant à la rotation des cristallites autour de leur axe fixe, on peut lui attribuer une valeur moyenne de 15° dans un sens ou dans l'autre.

Ils ne réalisent par suite qu'imparfaitement une texture à direction privilégiée telle que nous l'avons définie puisqu'ils n'ont pas toutes les orientations possibles autour de la direction commune : c'est pour cela que les diagrammes obtenus sont un peu différents de ceux de Polanyi par l'inégalité d'intensité des secteurs diamétralement opposés, et leurs changements d'aspect suivant l'azimut sur lequel est pris le cliché.

Notons que ce type de structure avec axe 110 privilégié n'a pas encore été signalé pour l'aluminium.

Théorie de la formation d'une structure à direction privilégiée. — Il nous est possible, avec les conclusions de la première partie de cette étude, de ramener le problème à une question de déformations élastiques.

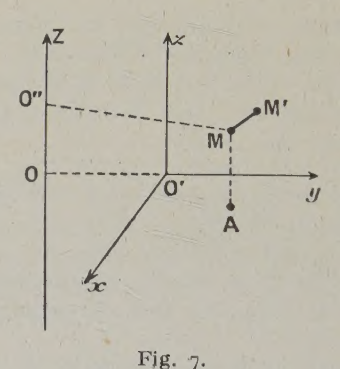
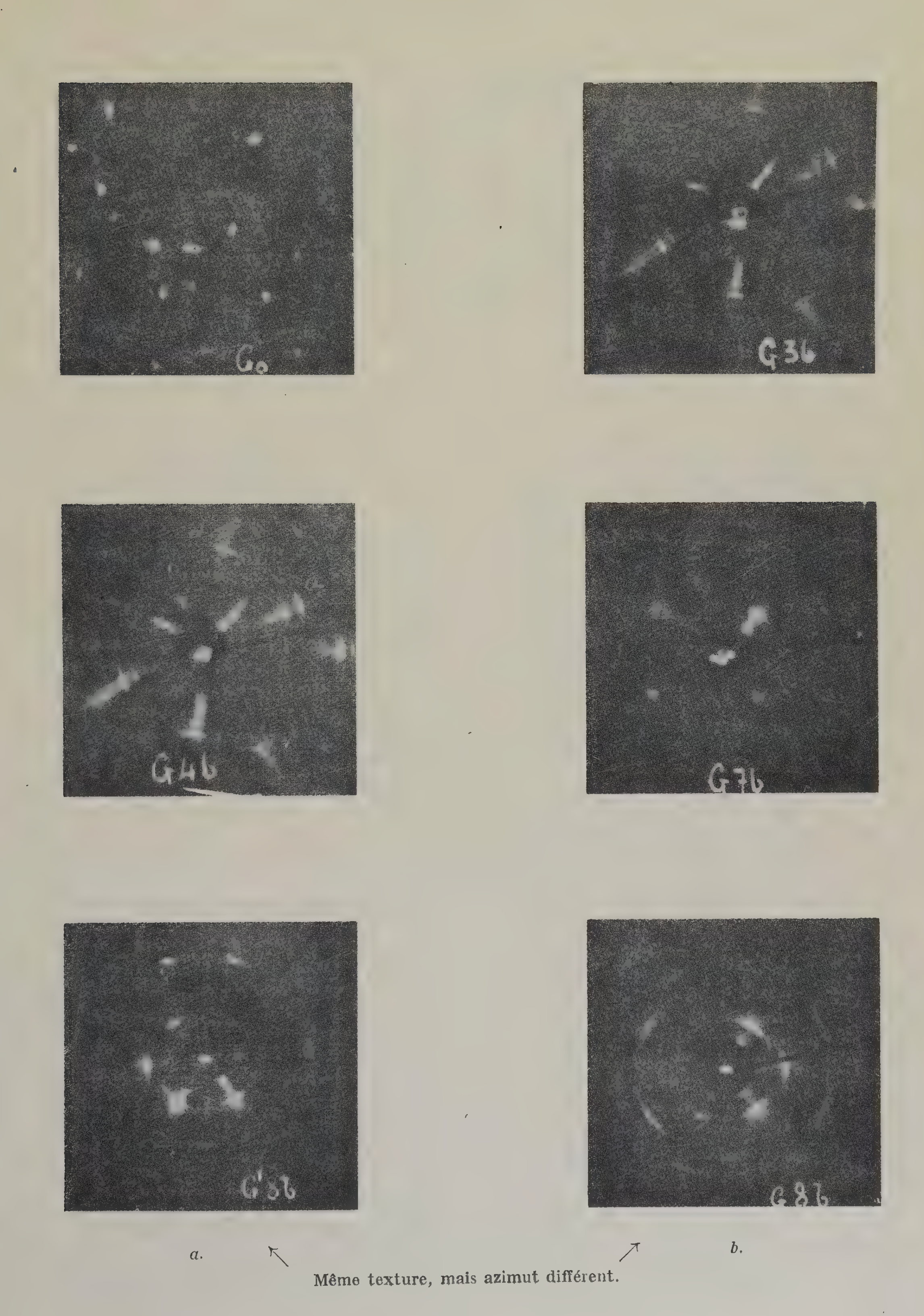


Fig. 7.

a. Étudions d'abord les déplacements des particules cristallisées pendant une *déformation hélicoïdale* : une section droite tourne dans son plan, les rayons restant des segments de droites; l'angle de rotation est proportionnel à sa distance à la section d'encastrement.

Soit O′ un point du fil (*fig.* 7), à une distance r de l'axe que nous considérons comme le centre d'une particule très petite. Attachons à O′ un trièdre de référence $O'xyz$ dans lequel $O'z$ est parallèle à l'axe OZ du fil et $O'y$ la direction radiale. Étudions le mouvement d'un point M de la particule dans ce système de référence dont le choix élimine des calculs la rotation d'ensemble de la section droite $O'xy$. Soient x, y, z, les coordonnées de M.

PLANCHE III.



a. ↖ ↗ *b.*

Même texture, mais azimut différent.

Le déplacement relatif angulaire des sections droites passant par O′ et M est τz, τ étant la torsion par unité de longueur. La trajectoire de M est un arc de circonférence MM′ de centre O″ et de longueur $(r + y)\tau z \neq r\tau z$, y étant infiniment petit par rapport à r.

O′M étant infiniment petit, MM′ est normal au plan axial $O'yz$ et les projections du déplacement MM′ sont

$$u = -r\tau z; \qquad v = 0; \qquad w = 0.$$

La rotation de la particule a pour composantes

$$\rho x = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial w}{\partial y} - \frac{\partial v}{\partial z}\right) = 0;$$

$$\rho y = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial u}{\partial z} - \frac{\partial w}{\partial x}\right) = -\frac{\tau z}{2};$$

$$\rho z = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial w}{\partial x} - \frac{\partial u}{\partial y}\right) = 0.$$

Cette particule a donc un mouvement de rotation autour de Oy. Il en est de même pour toutes celles qui sont centrées sur cet axe. Pendant les torsions alternées successives, les cristallites se dispersent donc de part et d'autre du rayon $OO'y$ d'angles qui restent petits car la rotation τ est faible. Mais, dans l'ensemble d'une section droite, il ne peut exister d'axe de rotation commun à toutes ces particules. L'ensemble de rotation ne peut produire qu'une dislocation du cristal visible par une augmentation de surface des spots. C'est ce que nous avons observé pendant les deux premières phases de l'action des torsions alternées, où la torsion garde son caractère hélicoïdal.

b. Phase de rupture. — Dans la zone de rupture, par suite des déplacements considérables qui s'y localisent, nous ne pouvons plus admettre que, dans une section droite, un rayon O′B reste constamment rectiligne. La présence de fissures plus ou moins importantes doit considérablement perturber le mode de déformation qui perd tout caractère hélicoïdal. Nous pouvons supposer qu'il se passe des faits analogues à ceux qu'on observe dans la phase de fluage par traction : les couches superficielles s'écoulent sur les plus profondes, ce qui provoque des modifications de structure beaucoup plus importantes dans les régions extérieures de l'éprouvette que dans celle de l'axe central.

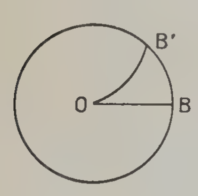


Fig. 8.

Nous supposerons donc qu'un rayon O′B se transforme au cours des déformations alternées en une courbe O′B′ qui se déplace de part et d'autre de O′ B (*fig.* 8). Le déplacement AA′ d'un point A à une distance r de l'axe dépend donc du signe de la torsion τ et d'une fonction de rayon $f(r)$ qu'il nous est inutile de préciser davantage. Nous pourrons poser $AA' = \tau f(r)$ en admettant, par mesure de simplification, que AA′ est proportionnel à τ et change ainsi de signe en même temps que cette torsion unitaire.

Calcul de la rotation des particules. — Le point M que nous avons considéré tout à l'heure, de coordonnées x, y, z, dans le trièdre $O'xyz$, a maintenant par rapport au point origine O un mouvement complexe provenant de la déformation à l'intérieur de la section droite et de celle qui est fonction de sa cote z. La première a pour valeur $\tau f'(r)\,dr = \tau f'(r)\,y$.

A la seconde, nous attribuerons la même valeur que dans la déformation hélicoïdale $r\tau z$. Les composantes du déplacement relatif du point M par rapport à O sont donc

$$u = -r\tau z - rf'(r)y; \qquad v = 0; \qquad w = 0,$$

ce qui donne comme composantes de la rotation de la particule

$$\rho_x = 0; \qquad \rho_y = -\frac{r\tau}{2}; \qquad \rho_z = \frac{\tau f'(r)}{2}.$$

Du fait de cette composante ρz non nulle, les particules subissent une rotation autour de leur axe Oz, parallèle à l'axe du fil qui apparaît ainsi avec les caractères d'une direction privilégiée. Cette rotation dépend du signe de τ. Les particules tourneront donc tantôt dans un sens, tantôt dans un autre suivant les déformations données par les torsions alternées.

Dans un solide élastique soumis à ce genre de déformation, les particules suivraient, dans leur déplacement, les variations de τ. Dans les cristaux, elles vont rester calées dans les positions où les a amenées la déformation maximum imposée au fil, de sorte qu'elles vont se disperser progressivement de part et d'autre de leurs positions initiales.

Il est naturel de penser que ces mouvements internes sont accompagnés de dislocations (qu'il serait possible de présiser par le calcul) et que, pendant celles-ci, resteront intactes les surfaces ou directions cristallographiques qui, tout en offrant la plus grande cohésion, subiront les déformations minima. C'est en particulier le cas des lignes atomiques 110 de densité élevée, qui sont les plus voisines de l'axe de rotation des particules et qui peuvent ainsi jouer, pour les particules, le rôle d'axe privilégié.

Cas des métaux polycristallins. — Dans ce qui précède, nous ne nous sommes occupé que des modifications de structure dans les monocristaux. Mais le calcul dont nous avons vérifié les conclusions peut s'appliquer à n'importe quel microcristal d'un

PLANCHE IV.

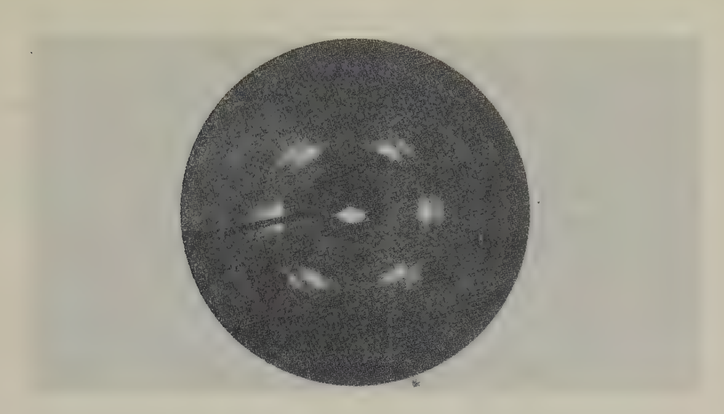
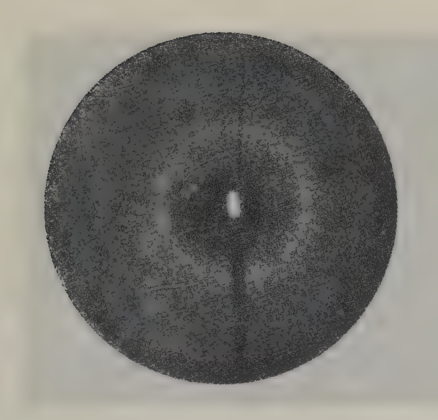


Diagramme 110 obtenu en faisant tourner le fil autour de son axe pendant la pose. (*C. R.*, 9 août 1937.)



L_o.



L_c.

aggloméral polycristallin : ce monocristal sera disloqué pendant les torsions alternées et si la déformation cesse d'être hélicoïdale, comme c'est toujours le cas dans la zone de rupture, les particules cristallisées (cristallites, blocs-mosaïque), ainsi produites s'orienteront encore autour de celui des axes 110 de ce microcristal faisant avec l'axe du fil l'angle le plus petit.

Si l'on considère maintenant l'ensemble des très nombreux microcristaux, tous ces axes privilégiés 110 seront disposés autour d'une direction moyenne coïncidant avec l'axe du fil qui deviendra alors axe privilégié de cet ensemble. Les spots, au lieu d'être ponctuels ou très courts comme dans les diagrammes provenant des monocristaux, seront plus allongés par suite de cette dispersion des axes privilégiés 110 particuliers à chaque microcristal autour d'une position moyenne. De plus, les diagrammes seront complets et resteront inchangés pendant une rotation du fil autour de son axe. C'est ce que nous avons vérifié avec un fil d'aluminium convenablement recuit (diagramme Lo)

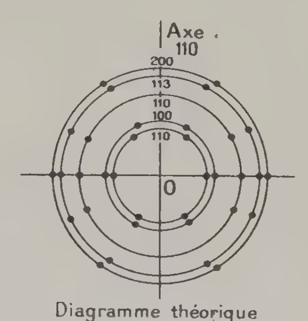


Fig. 9.

qui a donné à la rupture le diagramme Lc bien caractéristique (comparer Lc et le diagramme théorique, *fig.* 9).

Conclusion. — L'étude simultanée des déformations par torsion simple et par torsion alternée nous a permis d'esquisser une explication de la formation d'une structure à direction privilégiée. Pour cela, nous avons dû avoir recours à des mouvements de rotation des particules cristallisées et nous éloigner ainsi, d'une manière considérable, de la théorie des glissements dont les vérifications expérimentales sont pourtant nombreuses. Mais ces deux points de vue, au lieu de s'opposer, peuvent se compléter. Nous avons admis en effet que les particules cristallisées subissent des déplacements sous l'action des forces qui s'exercent sur elles.

Ces forces se ramènent en général à une force et un couple : l'effet de la première est de produire des glissements parallèlement aux plans de faible intercohésion. Le couple produit la rotation nécessaire à l'explication des phénomènes que nous venons d'étudier. Selon que l'on insiste plus particulièrement sur l'un ou l'autre de ces effets, on aboutit à des conclusions apparemment en opposition. Cependant, elles ne représentent, en fait, que deux aspects d'un même phénomène.

Manuscrit reçu le 15 février 1943.

THÉORIE DU PHOTODICHROÏSME POUVANT ÊTRE PRODUIT DANS DES GELS COLORÉS, DE COLORATION STABLE A LA LUMIÈRE

Par S. NIKITINE,

Docteur ès Sciences, Chargé de Recherches au C. N. R. S.

Sommaire. — Dans la partie théorique de ce Mémoire, on montre que l'on peut observer un photodichroïsme dans certains gels colorés qui ne changent pas de coloration et ne pâlissent pas sous l'effet de la lumière. Le mécanisme responsable de l'apparition du photodichroïsme dans ces conditions revient au point de vue formel à ce qu'une particule, supposée dichroïque, ayant absorbé un ou plusieurs quanta de lumière disparaît en donnant lieu à l'apparition d'une autre particule en moyenne identique à la première, mais orientée arbitrairement par rapport à celle-ci. Dans ces conditions le coefficient d'absorption de l'ensemble ne varie que peu sous l'effet de la lumière.

Une tentative est faite ensuite pour comparer la théorie avec les expériences de Kuhn et Erdoes et Kondo. Cette comparaison, qui ne peut être que qualitative est satisfaisante. Une comparaison quantitative quelque peu incertaine, qui n'a pu être faite que dans un cas particulier, conduit à des ordres de grandeur raisonnables. Mais une étude expérimentale nouvelle est nécessaire pour permettre une comparaison quantitative complète.

Les photodichroïsmes étudiés jusqu'ici ont tous été attribués à un pâlissement ou à un changement de coloration du milieu étudié sous l'effet de la lumière. La théorie donnée dans ce Mémoire élargit donc le cadre des recherches sur le photodichroïsme et explique d'une façon satisfaisante des faits expérimentaux qui étaient restés aberrants jusqu'ici.

1. **Introduction.** — En me basant sur un principe simple exposé en 1937 [1] j'ai étudié théoriquement et expérimentalement le photodichroïsme qui apparaît quand on irradie avec de la lumière polarisée rectilignement une couche solide, isotrope (gels de collodion, gélatine) et colorée qui pâlit sous l'effet de la lumière [2]. J'ai développé ensuite une théorie du photodichroïsme qui apparaît dans des conditions analogues dans un milieu coloré, qui change de coloration sous l'effet de la lumière [3]. Cette théorie explique en particulier les effets complexes trouvés précédemment avec des lames cristallines de $Na\,Cl$ contenant des centres F [4]. Mais, d'après les travaux de W. Kuhn et G. Erdoes [5] d'une part et de T. Kondo [6] de l'autre, on pourrait observer également des photodichroïsmes consécutifs à une irradiation en lumière polarisée rectilignement de milieux colorés, de coloration stable à la lumière, c'est-à-dire de milieux qui ne changent pas de coloration et ne pâlissent pas sous l'effet de la lumière. Ces expériences semblaient diminuer la portée de l'idée fondamentale qui était à la base de mes recherches [1], puisque le processus qui y était invoqué semblait ne pas être obligatoire pour l'apparition du photodichroïsme.

Mais il se trouve que le développement des considérations indiquées très brièvement dans un récent travail [3] (cas *a*, p. 205) permet de prévoir la possibilité de l'apparition d'un photodichroïsme dans des milieux de coloration stable en partant du même principe fondamental [1]. Je me propose de donner le développement théorique de ces considérations dans ce Mémoire. Mais ce travail se trouve être, d'autre part, également un développement mathématique de l'hypothèse par laquelle Kuhn et Erdoes avaient cherché à expliquer leurs expériences, et, par conséquent, ramène le point de vue de ces auteurs dans le cadre général des recherches sur le photodichroïsme.

I. — PARTIE THÉORIQUE.

2. **Théorie schématique.** — Supposons qu'une couche plane de gel solide, isotrope et transparent, soit disposée suivant *oxy*, que la lumière qui sert à irradier cette couche se propage suivant *oz* et que son vecteur électrique vibre suivant *ox*. Supposons ensuite que N centres colorés soient dispersés au hasard dans le gel par unité de volume, que ces centres soient immobiles et individuellement dichroïques, c'est-à-dire qu'ils absorbent la lumière suivant une formule analogue à celle donnée par A. Jablonski [7], que nous écrirons plus loin. Nous verrons, par la suite, que ces centres seront de préférence des agrégats colloïdaux de molécules de colorant. Mais ils pourront être exceptionnellement des molécules de colorant dispersées dans le gel.

Nous allons attribuer, à ces centres, les propriétés suivantes. Supposons qu'après avoir absorbé un ou plusieurs quanta ces centres ne réémettent pas,

par luminescence, l'énergie absorbée et n'entrent pas en réaction chimique. L'énergie captée devra donc être dispersée dans le milieu environnant ou au sein du centre lui-même. Examinons ce qui peut en résulter.

Dans le cas des gels qui se liquéfient facilement, comme les gels tixotropes de Kuhn et Erdoes, l'énergie empruntée au rayonnement, et cédée ensuite au milieu environnant, peut suffire pour le liquéfier localement. La particule sera donc rendue mobile pendant un temps assez long qui lui permettra de se déplacer et en particulier d'amorcer ou d'exécuter des mouvements de rotation tels, que, lors de la resolidification du milieu environnant, la particule se trouvera dans une position différente de celle qu'elle avait avant d'absorber de la lumière. Dans un gel plus difficilement liquéfiable une particule, adsorbée par exemple dans un pore du gel, pourra se libérer de la paroi au dépens de l'énergie qu'elle a absorbée et qu'elle peut céder. Une fois libre elle pourra encore se mouvoir dans le pore pour finalement être réadsorbée à un autre endroit et dans une autre position. Notons tout de suite que chacun de ses processus pourrait nécessiter des temps relativement longs. En effet, parmi les molécules qui constituent les agrégats colloïdaux, quelques-unes pourront par exemple passer à un état excité par absorption de lumière; elles pourraient ne céder cette énergie à la particule colloïdale dont elles font partie qu'après un certain temps; celles-ci pourront à leur tour ne céder cette énergie au milieu environnant qu'après un temps fini; enfin la particule pourra encore se mouvoir pendant un temps relativement long dans le gel liquéfié ou après s'être libérée de la paroi du pore. A l'appui de ces considérations notons qu'avec les gels tixotropes de Kuhn et Erdoes, liquéfiés par simple agitation, on ne constatait une resolidification qu'après un temps de l'ordre de 2 min. Notons aussi que des processus analogues pourraient se produire avec des molécules isolées, mais ils nécessiteraient des temps plus courts. Nous verrons que, par suite de ce fait, il est peu probable que le phénomène soit observable avec des corps à l'état de dispersion moléculaire. Mais P. Pringsheim [8] signale que dans des gels on a pu observer des durées de vie de molécules à l'état excité de l'ordre de 0,5 sec [9], temps déjà très long, mais encore inférieur à l'ordre de grandeur indiqué ci-dessus.

Mais, dans un autre cas, il y a également lieu d'envisager la possibilité que l'énergie absorbée par la particule pourra servir à la désagréger; le colorant passera alors à l'état de dispersion moléculaire. Les molécules ainsi libérées se disperseront dans le gel et reformeront ensuite, avec d'autres molécules libres, de nouvelles particules colloïdales dans un endroit et dans une position quelconque. Le temps nécessaire à la régénération d'une particule colloïdale sera également assez long et dépendra de divers facteurs. Ce processus paraît particulièrement plausible dans les gels contenant une phase liquide, comme c'est souvent le cas, et en particulier dans les gels tixotropes. Avec Kuhn et Erdoes, qui ont avancé une telle hypothèse pour expliquer leurs expériences, nous appellerons ce processus *photodissolution*.

En définitive les mécanismes envisagés reviennent à supposer que la particule ayant absorbé de la lumière sera détruite en engendrant, après un certain temps, une autre particule en moyenne identique mais orientée au hasard par rapport à la première; dans le cas où elle ne serait pas détruite, elle sera libérée après absorption de lumière et pourra changer de position avant de redevenir immobile. Tout se passera en définitive comme si une particule, par absorption de lumière, passait p'abord à un état excité, et revenait ensuite à l'état normal après avoir dépensé l'énergie absorbée en changeant de position et d'orientation dans le gel.

Or nous avons supposé que les particules étaient individuellement dichroïques. Celles qui absorbent de préférence la lumière polarisée rectilignement, dont le vecteurélectrique vibre suivant ox, subiront donc de préférence le processus décrit. Il en résultera un dichroïsme du milieu, consécutif au dépeuplement du gel en particules favorablement orientées pour l'absorption et à une augmentation du nombre des particules défavorablement orientées pour l'absorption. D'après les conventions adoptées le dichroïsme sera donc *négatif*; d'autre part le milieu ne changera que peu de coloration.

Remarque. — *a*. Il est important de noter qu'aucun des processus que nous avons examinés n'apparaît comme obligatoire. Le photodichroïsme n'apparaîtra donc que dans des cas exceptionnels où la dégradation de l'énergie empruntée au rayonnement engendrera l'un des processus examinés ci-dessus. Mais ces mécanismes paraissent plausibles et sont appuyés par les observations microscopiques de Kuhn et Erdoes; peut-être faudrait-il leur rapprocher les observations de Savostianova [10] et de Tcherdyncev [11].

b. Il est facile de voir que les raisonnements développés ci-dessus sont équivalents à ceux que nous avons examinés dans un récent travail [3] (*voir* cas *a*, p. 205). Dans ce Mémoire nous avons examiné le photodichroïsme qui prend naissance quand une bande d'absorption *b* apparaît en même temps qu'une autre bande d'absorption *a* pâlit sous l'effet de la lumière, les résonateurs *b* étant disposés au hasard par rapport aux résonateurs *a* dont ils dérivent. Le problème que nous étudions est équivalent au précédent, si l'on suppose que les bandes d'absorptions *a* et *b* se recouvrent sensiblement. Ce rapprochement a été à l'origine de la théorie qui est donnée dans ce Mémoire. On remar-

quera la parenté étroite que présente ce point de vue avec celui que Kuhn et Erdoes ont exprimés antérieurement.

3. **Théorie détaillée.** — Nous allons supposer que le colorant peut se trouver dans deux états différents. Un état a qui est l'état normal de la particule (ou de la molécule) et un état b dans lequel elle se trouve après absorption de lumière; cet état caractérisera toutes les transformations que la particule (ou la molécule) pourra subir entre deux états a. Nous ne préciserons, au sujet de cet état, qu'une caractéristique importante, celle que lorsque la particule revient à l'état a elle aura changé de position et d'orientation d'une façon arbitraire. Il nous importera peu de savoir par quels états la particule aura passé entre deux états a; mais il y a lieu de noter qu'entre l'excitation d'une particule et son retour à l'état a (ou la régénération d'une nouvelle particule à l'état a) il se passera en moyenne un temps $\mathcal{T}$ et que, pendant ce temps, le colorant pourra avoir un spectre d'absorption différent de celui qu'il a à l'état a.

Soit à un moment donné, N_a le nombre de particules par unité de volume qui se trouvent à l'état a, et N_b celui des particules qui se sont transformées en passant à l'état b. Soit $B_a^b I$ la probabilité de passage $a \rightarrow b$, où I est l'intensité du rayonnement, et B_b^a celle du passage spontané inverse $b \rightarrow a$. $\mathcal{T} = \frac{1}{B_b^a}$ est la durée de vie du colorant entre deux états a. La variation de N_a pendant le temps dt, quand le gel coloré est soumis au rayonnement d'intensité I et de fréquence absorbée par le colorant, est

$$dN_a = - B_a^b N_a I \, dt + B_b^a N_b \, dt. \tag{1}$$

On a, d'autre part,

$$N_a + N_b = N, \tag{2}$$

où N est le nombre total de particules par unité de volume; on en déduit aussitôt

$$N_a = \frac{N}{B_a^b I + B_b^a} \left[B_b^a + I B_a^b e^{-[B_a^b I + B_b^a] t} \right]. \tag{3}$$

Précisons maintenant que B_a^b est fonction de l'état de polarisation de la lumière d'insolation et du dichroïsme des centres absorbants. Comme précédemment, nous admettrons pour B_a^b l'expression suivante, analogue à celle donnée par Jablonski [7],

$$B_a^b = a_1 \cos^2\theta_1 + a_2 \cos^2\theta_2 + a_3 \cos^2\theta_3, \tag{4}$$

où a_1, a_2, a_3 sont des coefficients qui caractérisent la probabilité d'absorption suivant les directions principales de la particule dichroïque et θ_1, θ_2, θ_3 les angles que font ces directions avec ox, direction du vecteur électrique de la lumière. En reprenant les notations précédentes (2) (*fig.* 1) et en supposant $a_1 > a_2 = a_3$, on peut écrire

$$B_a^b = (a_1 - a_2) \sin^2\beta \cos^2\alpha + a_2. \tag{5}$$

Posons

$$\sigma = 3\frac{a_1 - a_2}{a_1 + 2a_2}, \qquad \eta = 3\frac{a_2}{a_1 + 2a_2}, \qquad B_a = \frac{a_1 + 2a_2}{3},$$

$$\varepsilon = \frac{a_2}{a_1} = \frac{a_3}{a_1}. \tag{6}$$

On a finalement

$$B_a^b = B_a[\sigma \cos^2\alpha \sin^2\beta + \eta]. \tag{7}$$

Comme les centres a sont regénérés dans des positions quelconques, nous admettrons que B_b^a est indépendant de I, α et β; soit B_b sa valeur.

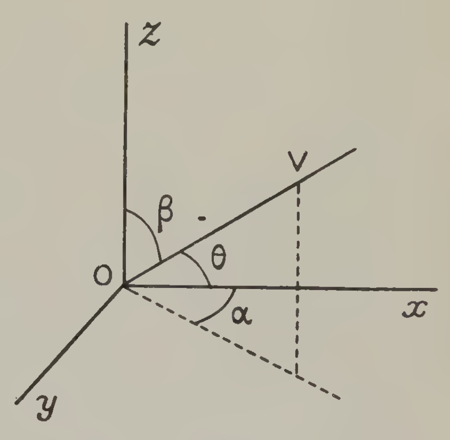


Fig. 1.

La fonction de distribution des centres dichroïques dont la direction 1 est définie par des angles compris entre α et $\alpha + d\alpha$ et β et $\beta + d\beta$, après un temps t d'irradiation avec de la lumière absorbée par les centres, d'intensité I, et polarisée rectilignement (vecteur électrique suivant ox), est dans ces conditions

$$\delta N_a = \frac{\mathcal{N}}{I B_a^b + B_b} \left[B_b + I B_a^b e^{-[B_a^b I + B_b] t} \right] \sin\beta \, d\alpha \, d\beta, \tag{8}$$

où $N = 2\pi\mathcal{N}$. Dans cette formule B_a^b est donné par la formule (7) et B_b est une constante.

4. **Calcul du dichroïsme.** — A partir de la formule (8) on peut calculer K_x et K_y, les coefficients d'absorption relatifs à une radiation dont le vecteur électrique vibre respectivement suivant ox et oy; si on les divise par leur valeur commune au temps $t = 0$, $K = 2\pi\mathcal{N} B_a h\nu$, on trouve les coefficients relatifs K_x^0 et K_y^0, plus commodes à utiliser. On en déduit le dichroïsme relatif

$$K_x^0 - K_y^0 = \Delta_S^0,$$

qui a pour expression

$$\Delta_S^0 = \frac{1}{2\pi}\int_0^{\pi}\int_0^{\pi}\frac{[B_b + B_a^b I e^{-[B_b + IB_a^b]t}]}{B_b + IB_a^0} \times \sigma \sin^3\beta \cos 2\alpha \, d\alpha \, d\beta. \quad (9)$$

Pour éviter le calcul de cette intégrale compliquée dérivons-la par rapport à t. On a

$$\frac{d\Delta_S^0}{dt} = -\frac{1}{2\pi} e^{-B_b t}\sigma \int_0^{\pi}\int_0^{\pi} IB_a^b e^{-IB_a^b t} \sin^3\beta \cos 2\alpha \, d\alpha \, d\beta.$$

Or on remarque que l'intégrale qui figure dans cette relation peut se ramener aux fonctions que nous avons calculées précédemment [1]. En effet, on a

$$\frac{d\Delta_p^0(\varepsilon, \tau_0)}{dt} = -\frac{1}{2\pi}\int_0^{\pi}\int_0^{\pi} IB_a^b e^{-IB_a^b t}\sigma \sin^3\beta \cos 2\alpha \, d\alpha \, d\beta, \quad (10)$$

où $\tau_0 = IB_a t$. On trouve donc finalement la relation

$$\frac{d\Delta_S^0(\varepsilon, \tau_0)}{dt} = e^{-B_b t}\frac{d\Delta_p^0(\varepsilon, \tau_0)}{dt}. \quad (11)$$

De là en intégrant par partie on déduit

$$\Delta_S^0(\varepsilon, \tau_0) = e^{-B_b t}\Delta_p^0(\varepsilon, \tau_0) + B_b\int_0^t e^{-B_b t}\Delta_p^0(\varepsilon, \tau_0)\, dt.$$

En passant de la variable t à la variable τ_0 et en posant $\rho = \frac{B_b}{IB_a}$, on trouve finalement

$$\Delta_S^0(\varepsilon, \tau_0) = e^{-\rho\tau_0}\Delta_p^0(\varepsilon, \tau_0) + \rho\int_0^{\tau_0} e^{-\rho\tau_0}\Delta_p^0(\varepsilon, \tau_0)\, d\tau_0. \quad (12)$$

Par cette formule nous avons ramené le calcul de Δ_S^0 à des fonctions connues par nos travaux précédents, Δ_p^0 étant le dichroïsme que l'on trouve dans la théorie qui tient compte du pâlissement d'une couche colorée sous l'effet de la lumière polarisée rectilignement. L'indice s est destiné à distinguer ce nouveau dichroïsme qui peut apparaître dans des couches de gel de coloration *stable* de celui que nous désignerons par l'indice p que nous avons trouvé pour les couches de gels colorés qui *pâlissent* sous l'effet de la lumière.

5. **Calcul de la quantité** $\frac{1}{2}[K_x^0 + K_y^0]_s$. — Cette quantité se déduit aussi de la formule (8). Elle représente le coefficient d'absorption, après l'insolation, mesuré en lumière naturelle. Mais la formule (8) ne tient compte que des centres restés ou retournés à l'état a au moment où l'on arrête l'insolation. Or, à cet instant, il y a encore N_b centres à l'état b qui ne reviennent à l'état a qu'après l'annulation de I, d'après une loi qui se déduit de (1) en y posant $I = 0$. On trouve alors que le terme supplémentaire qui en provient se ramène encore aux fonctions trouvées antérieurement. En divisant ce nouveau terme par $2K$, on trouve

$$[1 - e^{-B_b t}]\int_0^{\tau_0} K_{xp}^0(\varepsilon, \tau_0)\, d\tau_0, \quad (13)$$

où $K_{xp}^0(x, \tau_0)$ est un coefficient d'absorption trouvé précédemment pour les couches colorées qui pâlissent sous l'effet de la lumière (*loc. cit.*). Finalement, en effectuant des calculs analogues à ceux du paragraphe précédent, on trouve pour la quantité qui nous intéresse, en négligeant $e^{-B_b t}$ devant 1 (t grand),

$$\Pi_S^0 = \frac{1}{2}(K_{xs}^0 + K_{ys}^0) = e^{-\rho\tau_0}\Pi_p^0 + \rho\int_0^{\tau_0} e^{-\rho\tau_0}\Pi_p^0\, d\tau_0 + \int_0^{\tau_0} e^{-\rho\tau_0}K_{xp}^0\, d\tau_0. \quad (14)$$

Notons qu'un terme analogue à (13) intervient dans chacun des coefficients K_{xs}^0 et K_{ys}^0 qui figurent dans Δ_s^0, mais il disparaît dans le résultat final. Si à l'état b les particules ont le même spectre d'absorption qu'à l'état a, on est encore conduit à la formule (14).

6. **Discussion des formules précédentes.** — Les formules (12) et (14) résolvent complètement le problème. Elles contiennent toutes les deux un terme qui disparaît et un terme (contenant des intégrales définies) qui tend vers une limite quand τ_0 augmente indéfiniment. Contrairement aux photodichroïsmes que nous avons étudiés jusqu'ici, pour les couches de coloration stable, si l'on observe un photodichroïsme, celui-ci tend vers une limite quand le temps de pose augmente indéfiniment. Mais il est facile de voir que cette limite est une fonction de l'intensité de la lumière d'insolation (par l'intermédiaire de ρ). On pourrait donc la faire varier dans des expériences de laboratoire. Le fait que le dichroïsme tend vers une limite non nulle pour des temps de poses croissants est un trait caractéristique du problème étudié. Inversement, toutes les fois que l'on trouvera expérimentalement un photodichroïsme qui tend vers une limite non nulle pour des temps de pose croissants, on pourra se demander si l'un des mécanismes que nous avons envisagé ci-dessus n'en serait pas responsable.

Nous avons calculé Δ_s^0 et Π_s^0 pour plusieurs valeurs de ρ et en supposant $\varepsilon = 0$. Les intégrales ont été évaluées graphiquement. Ces deux familles de courbes sont représentées sur les figures 2 et 3. On voit que les dichroïsmes, obtenus pour les valeurs de ρ supérieures à 10, sont petits. Π_s^0 ne varie que de quelques pour cents. Il n'y a pas lieu de s'étonner du fait que cette quantité varie. Cette variation provient naturellement de ce que cer-

[1] Pour plus de détail, voir *C. R. Acad. Sc.*, 1938, **207**, p. 331 et *Ann. de Physique*, 1941, **15**, p. 276.

taines particules, dont les oscillateurs 1 étaient parallèles à ox, se sont retrouvées avec leurs oscillateurs 1 parallèles à oz après l'insolation; ces particules ont une probabilité moindre d'absorber la lumière se propageant suivant oz qu'avant l'insolation.

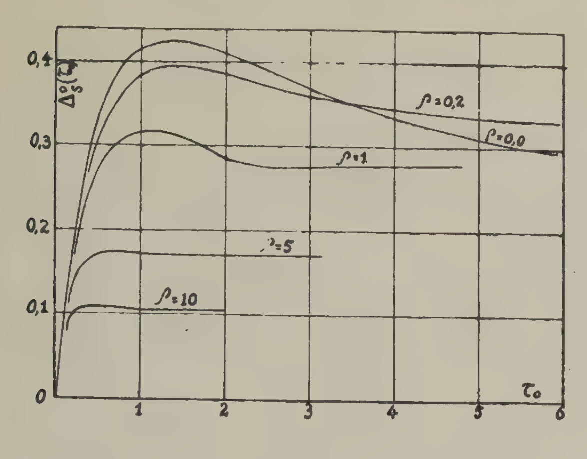


Fig. 2.

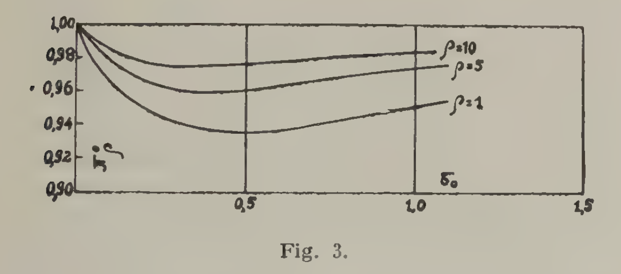


Fig. 3.

Les valeurs probables de ρ sont délicates à évaluer. Les valeurs de $B_0 I$ peuvent être évaluées à partir des courbes de dichroïsme en fonction de la durée d'insolation (ou mesurées). On évaluera le temps t_1 d'insolation pour lequel Δ_S^0 devient pratiquement constant. Supposons que la courbe théorique qui correspond le mieux à la courbe expérimentale soit celle qui est relative à $\rho = \rho_0$. Alors on pourra noter que, sur cette courbe, le dichroïsme atteint sa valeur limite à peu près pour $\tau_0 = \tau'_0$; on en déduira la valeur de $B_a I$ par la relation $\tau'_0 = B_a I t_1$.

Pour les expériences de Kuhn et Erdoes, une valeur raisonnable de $B_a I$ serait de l'ordre de grandeur de 10^{-3} sec^{-1}. Quant au processus de régénération du colorant, nous avons vu qu'il pouvait nécessiter un temps relativement long. Celui que l'on déduit des expériences de Kuhn et Erdoes conduirait à un ordre de grandeur de $\mathcal{T} \sim 10^2$ sec ($B_b \sim 10^{-2}$ sec^{-1}). Dans les processus que nous avons envisagés, quand il s'agit de particules colloïdales, cet ordre de grandeur paraît possible. Enfin, s'il s'agit de molécules, les durées de vie seront beaucoup plus courtes, mais pourront exceptionnellement atteindre l'ordre de grandeur de $\mathcal{T} — 0,5$ sec [9]. D'après ces considérations, qui, notons-le bien, n'ont que la valeur d'une estimation, ρ pourra être de l'ordre de grandeur de 10 mais plus souvent sera beaucoup plus grand. Or, les photodichroïsmes sont d'autant plus faibles que ρ est grand. On peut donc présumer que les valeurs des dichroïsmes que l'on pourra observer expérimentalement seront petites. Pour qu'elles soient observables, il faut que le processus qui est responsable de leur apparition fasse intervenir un temps $\mathcal{T}$ relativement long. C'est une raison qui permet de présumer que, pour les photodichroïsmes observables, les processus en question feront intervenir des particules colloïdales et non des molécules. Notons toutefois que pour une durée de vie exceptionnellement longue pour un état moléculaire excité signalée par Pringsheim ($\mathcal{T} \sim 0,5$ sec) le photodichroïsme serait encore observable.

7. **Formules approchées.** — Puisque les valeurs probables de ρ sont grandes, on pourra donner des expressions approximatives des limites de Δ_S^0 et Π_S^0 suffisantes pour l'ordre de grandeur attendu de ρ. Le calcul montre que l'on peut alors écrire

$$\lim_{\tau_0 \to \infty} \Delta_S^0 = -3\left[\frac{2}{3.5}\left(\frac{3}{\rho}\right) - \frac{4}{5.7}\left(\frac{3}{\rho}\right)^2 + \frac{6}{7.9}\left(\frac{3}{\rho}\right)^3 - \ldots\right] \quad (12a)$$

et

$$\lim_{\tau_0 \to \infty} \Pi_S^0 = 1 - \frac{1}{3.5}\left(\frac{3}{\rho}\right) + \frac{2}{5.7}\left(\frac{3}{\rho}\right)^2 - \ldots, \quad (13a)$$

pour $\varepsilon = 0$. Si l'on prend ε différent de zéro, on constate que la valeur limite de Π_S^0 pour une valeur donnée de ρ n'est que très peu modifiée; la limite du Δ_S^0 peut être exprimée par le développement un peu plus compliqué

$$\lim \Delta_S^0 = -\frac{\rho\sigma}{\rho+\eta}\left[\frac{2}{3.5}\left(\frac{3}{\rho+\eta}\right) - \frac{4}{5.7}\left(\frac{3}{\rho+\eta}\right)^2 + \ldots\right] \quad (12b)$$

ou encore, si η est négligeable devant ρ,

$$\lim_{\tau_0 \to \infty} \Delta_S^0(\varepsilon) = \frac{\sigma}{3} \lim_{\tau_0 \to \infty} \Delta_S^0(0), \quad (12c)$$

où $\Delta_S^0(0)$ est relatif à $\varepsilon = 0$ et est donné par la formule (12 a).

8. Sur la figure 4 nous avons tracé deux courbes donnant Δ_S^0 en fonction de τ_0. Elles correspondent toutes deux à $\rho = 10$, mais l'une est relative à $\varepsilon = 0$, l'autre à $\varepsilon = 0,1$. Les allures de ces deux courbes se distinguent peu; si l'on a obtenu une courbe expérimentale, il ne paraît pas possible de déduire de sa forme les valeurs de ε et ρ qui caractérisent le corps étudié par l'étude seule du dichroïsme. Mais comme on l'a vu Π_S^0 varie peu avec ε et ne dépend

pratiquement que de ρ. La valeur de Π_S^0 pourrait donc nous renseigner sur la valeur de ρ; celle de Δ_S^0 nous donnerait alors la valeur de ε. Mais malheureusement $\lim_{\tau \to \infty} \Pi_S^0$ est, pour les valeurs probables de ρ, très peu différente de 1. Malgré toute la précision dont est susceptible la mesure expérimentale

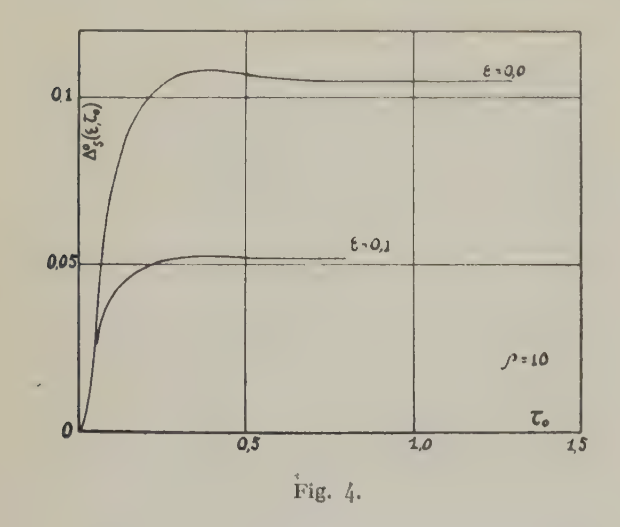


Fig. 4.

de $\lim_{\tau \to \infty} \Pi_S^0$, il est douteux que l'on puisse obtenir mieux qu'un ordre de grandeur dans l'évaluation de ε et ρ. Le problème semble donc comporter une difficulté fondamentale quant à la possibilité de déterminer le dichroïsme des particules à partir des mesures du photodichroïsme dans le cas que nous avons étudié.

II. — ESSAI D'UNE COMPARAISON AVEC LES DONNÉES EXPÉRIMENTALES.

9. On peut tenter de faire un rapprochement entre la théorie et les données expérimentales qui l'ont suscitée. Il est à noter, dès le début de cette discussion, que les expériences ont été faites dans un esprit qualitatif. Il y aura lieu de reprendre de nouvelles expériences inspirées par la théorie avant d'entreprendre une comparaison complète. Mais le rapprochement qualitatif entre la théorie et les faits connus ne me paraît pas dépourvu d'intérêt, tout particulièrement en ce qui concerne les expériences de Kuhn et Erdoes.

10. **Comparaison avec les expériences de Kuhn et Erdoes.** — Ces auteurs ont étudié des gels tixotropes de jaune pour coton. Si l'on dissout du jaune pour coton (5 pour 100) dans de l'eau, la solution, après avoir été portée pendant un certain temps à une température voisine de 100° C, donne au refroidissement un gel tixotrope, c'est-à-dire un gel qui se liquéfie par agitation pour reprendre de nouveau la consistance d'un gel quand on l'abandonne au repos. Ce gel comporte des aiguillettes cristallines jaunes que l'on peut deviner et, dans certains cas, apercevoir au microscope. Ces aiguillettes sont dichroïques; elles absorbent de préférence la lumière dont le vecteur électrique vibre perpendiculairement à leur longueur. Un tel gel étalé, sur un porte-objet, sous forme de couche mince (0,01 mm), soumis à l'action de la lumière blanche polarisée rectilignement, présente un photodichroïsme *négatif* qui *tend vers une limite* quand on poursuit l'insolation. Seuls les gels préparés d'une façon très spéciale présentent le phénomène. D'autre part la valeur du dichroïsme relatif n'est pas reproductible. Pour les gels sur support de quartz, ces valeurs sont, en général, plus faibles que pour les gels sur support de verre. A titre d'exemple, les auteurs donnent, pour une couche sur quartz, une valeur de 0,07, indépendante de la longueur d'onde. Le coefficient d'absorption, mesuré au moyen d'un montage spectrophotométrique, ne varie pas pendant l'insolation.

On peut observer au microscope, après une insolation en lumière polarisée rectilignement, que les aiguilles cristallines, orientées parallèlement à la direction suivant laquelle vibrait le vecteur électrique de la lumière d'insolation, sont devenues plus nombreuses que celles qui sont perpendiculaires à cette direction, c'est-à-dire que celles qui étaient plus favorablement orientées pour l'absorption. Mais ceci ne semble se produire que quand ces aiguillettes ont des dimensions bien déterminées. Si par des traitements spéciaux on arrive à produire un gel qui comporte des aiguillettes cristallines plus grandes, on n'observe généralement pas de photodichroïsme.

La comparaison entre ces données expérimentales et la théorie ne peut être que qualitative. Avec cette restriction, on voit que la théorie décrit d'une façon satisfaisante l'allure du phénomène. En accord avec la théorie le dichroïsme observé est négatif, tend vers une limite non nulle et l'ensemble, tout au moins à la précision des mesures photométriques près, ne pâlit pas (à notre avis cette précision ne dépasserait pas 1 pour 100). Enfin les observations au microscope confirment tout à fait la vraisemblance de l'un des processus envisagés au paragraphe 2. Kuhn et Erdoes avaient d'ailleurs, comme nous l'avons dit plus haut, proposé l'hypothèse de photodissolution. Notons que les auteurs évaluent le rendement quantique du phénomène à une valeur comprise entre 1/10e et 1/100e. On serait alors conduit à admettre une photodissolution progressive du cristal. Enfin la courbe d'absorption de la solution moléculaire (état *b*) n'est pas tout à fait identique avec celle du gel coloré. La comparaison qualitative de la théorie avec l'expérience paraît donc satisfaisante; elle l'est d'autant plus

que jusqu'ici ces expériences paraissaient aberrantes vis-à-vis des idées générales admises dans la théorie du photodichroïsme.

Remarque. — Malgré les réserves que nous avons faites, on pourrait tenter aussi une comparaison quantitative. Le fait que le pâlissement du gel sous l'effet de la lumière n'a pu être décelé permet d'admettre que $\rho > 10$. Dans ces conditions, avec $\varepsilon = 0$, on devrait avoir $\lim_{\tau_0 \to \infty} \Delta_S^0 < 0,105$. Le nombre 0,07 cité par les auteurs pour un gel sur support de quartz serait bien dans les limites prévues (par contre le nombre 0,18 donné pour un gel sur support de verre serait sensiblement trop grand). A partir des courbes de variation du photodichroïsme avec la durée d'insolation, et par comparaison avec les courbes théoriques, on peut évaluer les ordres de grandeurs suivants : $t_1 \sim 18$ min, $B_a I t_1 \sim 0,4$, $\rho \sim 15$; on en déduit

$$B_a I \sim 0,4 . 10^{-3}\ \text{sec}^{-1}; \quad B_b \sim 6 . 10^{-3}\ \text{sec}^{-1}; \quad \mathfrak{T} \sim 170\ \text{sec}.$$

Les auteurs indiquent, d'autre part, que les gels tixotropes une fois liquéfiés par agitation se solidifient en 1 ou 2 min environ. Comme il paraît raisonnable d'admettre que tout le gel doit se solidifier plus rapidement qu'une particule dont les molécules doivent « retrouver des partenaires libres », beaucoup plus rares, on voit que le temps prévu théoriquement est vraisemblable. L'accord numérique avec les données expérimentales est en somme assez satisfaisant pour les gels sur supports de quartz; pour les gels sur supports de verre, il serait moins bon. Mais ces comparaisons quantitatives ne doivent être retenues qu'avec une grande prudence, car les données expérimentales ne sont pas reproductibles. Il y aurait lieu de faire la comparaison pour chaque couche de gel en particulier, ce que nous n'avons pas pu faire faute d'indications suffisantes.

11. **Expériences de T. Kondo.** — Cet auteur a étudié 1700 colorants dans des gels de gélatine et de collodion. 400 environ lui ont permis de constater le photodichroïsme. Malheureusement, pour la majorité, cette constatation est purement qualitative et ne permet pas de comparaison avec la théorie (2). L'auteur ne donne pas de précisions sur la variation du photodichroïsme avec la durée d'insolation, donnée qui est capitale pour la comparaison avec la théorie. A partir des quelques données numériques, que l'on trouve dans la deuxième partie du travail, on pourrait calculer des valeurs de $\Delta_S^0 \sim 0,07$ [mais il n'est pas certain que cette valeur soit relative à $\lim_{\tau_0 \to \infty} \Delta_S^0$. Si on l'admet, cette valeur expliquerait l'absence de pâlissement, constatée au photomètre (le pâlissement devrait être inférieur à 1 pour 100)]. Ces données, que l'on peut tenter de dégager de ce travail, ne sont donc pas en contradiction avec la théorie.

Mais, si les considérations que nous venons de faire peuvent paraître quelque peu hasardeuses, il paraît par contre important de souligner les deux faits suivants : *a*. Tout au moins un certain nombre de colorants qui donneraient un effet particulièrement marqué sont, à notre connaissance, susceptibles de se présenter, en solution, sous forme de colloïdes à grains très fins. Il nous paraît intéressant de souligner ce fait à côté des considérations que nous avons développées au début de ce Mémoire. *b*. L'auteur croît pouvoir conclure de ses expériences que les colorants qui absorbent dans le rouge ne présentent généralement pas d'effet, ceux par contre qui absorbent dans le bleu en présentent généralement un. Ceci conduirait à l'idée que le processus mis en jeu après absorption de lumière admet un seuil d'énergie; l'énergie absorbée doit être suffisante pour engendrer les transformations responsables de l'apparition de l'effet.

12. **Remarque.** — Enfin il nous paraît intéressant de faire ici quelque remarques au sujet de l'effet Weigert de la plaque photographique au ClAg [13]. On sait que Savostianova [10] a pu observer, à l'ultramicroscope, des petits grains dans des cristaux de ClAg préalablement exposés à la lumière violette. Ces grains, que l'on croît être responsables de l'image latente, disparaissent progressivement sous l'effet de la lumière rouge, ce que l'on attribue à l'inversion. Ce phénomène peut être suivi par un observateur à l'ultramicroscope. Il se produit donc là aussi peut-être une photodissolution dans le cristal. Cette idée semble trouver des confirmations dans les travaux de Cameron et Taylor [14] et de Tcherdyncev [11] sur l'effet Weigert dans le ClAg. D'autre part en irradiant des plaques au Cl Ag en lumière polarisée rectilignement de certaines radiations, divers auteurs ont trouvé des courbes de variation du photodichroïsme en fonction de la durée d'irradiation, qui tendent vers une limite. Malgré l'intérêt que ces rapprochements paraissent présenter, il serait encore imprudent de chercher à en tirer des conclusions qui risqueraient d'être hâtives. L'effet Weigert de la plaque au Cl Ag nous paraît être encore peu compréhensible, et les rapprochements que nous avons faits ne reflètent qu'un aspect d'un phénomène beaucoup plus complexe.

13. En conclusion on doit noter que les considérations développées dans ce Mémoire ramènent

(2) Il est à noter, d'autre part, que l'auteur cite l'éosine aussi bien dans la gélatine que dans le collodion parmi les colorants qui ne pâlissent pas et ne donnent pas de photodichroïsme. Or j'ai fait de très nombreuses études sur des gels de collodion colorés avec de l'éosine qui pâlissent et donnent un photodichroïsme marqué [12]. Les conditions expérimentales de T. Kondo et les miennes ne seraient probablement pas comparables.

des faits expérimentaux, qui paraissaient aberrants, dans le cadre des idées énoncées précédemment à l'occasion de l'étude du photodichroïsme. Ce cadre se trouve donc considérablement agrandi. On peut ainsi classer le phénomène étudié parmi d'autres nombreux et plus ou moins compliqués qu'il est convenu de grouper sous le nom d'effet Weigert [13] dont nous poursuivons l'étude.

Il nous paraît possible, à l'état où ces études se trouvent actuellement, de formuler les idées générales suivantes : en dernière analyse les effets Weigert nous paraissent être fonctions de deux processus successifs :

1° Le processus primaire, que nous avons énoncé déjà en 1937 [1], est celui de l'absorption de la lumière : *une anisotropie ne peut être produite optiquement dans un milieu initialement isotrope que par ce que la lumière est absorbée par la matière suivant un mécanisme anisotrope.* Ce mécanisme doit être le même pour tous les effets de photodichroïsmes linéaires (³).

2° Les processus secondaires sont variés et plus ou moins complexes. *Ils sont caractérisés par la façon dont l'énergie empruntée au rayonnement est utilisée par les grains de matière qui l'ont absorbé.* La variété des effets que l'on a observé tient essentiellement à la variété des processus secondaires qui sont mis en jeu et qui sont fonctions de la nature des corps et des conditions expérimentales avec lesquelles on peut observer l'effet Weigert. L'étude de celui-ci permet ainsi de préciser ces processus intimes et, par ce fait, ne manque pas d'intérêt.

(³) Restriction faite quant à la grandeur de l'anisotropie.

Manuscrit reçu le 24 mai 1943.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] S. Nikitine, *C. R. Acad. Sc.*, 1937, **204**, p. 973.
[2] S. Nikitine, *C. R. Acad. Sc.*, 1938, **206**, p. 1219; **207**, p. 331, 462; 1939, **208**, p. 805; *Ann. de Physique*, 1941, **15**, p. 276; voir aussi *G. Ungar*, *Zeits. phys. Chem.*, 1938, B, **38**, p. 427; *C. R. Acad. Sc.*, 1939, **208**, p. 337.
[3] S. Nikitine, *J. de Physique*, 1942, **3**, p. 203.
[4] S. Nikitine, *C. R. Acad. Sc.*, 1941, **213**, p. 213.
[5] W. Kuhn et G. Erdoes, *Koll. Zeits.*, 1935, **40**, p. 241.
[6] T. Kondo, *Zeits. f. Wiss. Phot.*, 1932, **31**, p. 152 et 185.
[7] A. Jablonski, *Zeits. f. Phys.*, 1935, **96**, p. 235.
[8] P. Pringsheim, *Acta Phys. Pol.*, 1936, **5**, p. 361, *Congrès de Varsovie.*
[9] H. Vogels, *Thèse*, Bruxelles, 1935.
[10] M. Savostianova, 9ᵉ *Congrès de Photographie*, p. 94.
[11] S. V. Tcherdyncev, 9ᵉ *Congrès de Photographie*, p. 122.
[12] S. Nikitine, *Ann. de Physique*, 1941, **15**, p. 276; *voir* aussi *C. R. Acad. Sc.*, 1941, **212**, p. 1142.
[13] F. Weigert, pour la bibliographie sur l'effet Weigert voir *Naturwissenschaften*, 1931, **19**, p. 969, ainsi que nos publications 2 et 3.
[14] A. E. Cameron et A. M. Taylor, *J. O. S. A.*, 1934, **24**, p. 316.

L'ENREGISTREMENT DES PARTICULES IONISANTES PAR L'ÉMULSION PHOTOGRAPHIQUE

Par Tsien SAN-TSIANG et Pierre CÜER.

Depuis 1910, l'action des particules α sur la plaque photographique a fait l'objet de nombreux travaux. Les recherches sur l'enregistrement des trajectoires individuelles des particules α, des protons et des deutons sont dues principalement à Jdanoff, Mlle Blau Taylor et Wilkins. Les résultats de leurs travaux peuvent être résumés ainsi :

1° *Choix de l'émulsion.* — Les plaques diapositives pour projections peuvent être utilisées dans des conditions plus ou moins satisfaisantes. En dehors de la sensibilité, au sens ordinaire du terme, quatre facteurs essentiels doivent être examinés :

a. La grosseur des grains. Pour obtenir les meilleurs résultats, les rayons des grains (supposés sphériques) doivent être compris entre 0,1 μ et 1 μ s'il s'agit des particules α, et entre 0,2 μ et 0,5 μ dans le cas des protons. Les valeurs limites correspondant aux deutons se situent entre les précédentes.

b. L'homogénéité de la grosseur des grains et l'uniformité de leur distribution. La plaque convient d'autant mieux aux études quantitatives que ces deux caractères sont plus accusés.

c. La richesse en argent. Lorsque celle-ci augmente, le nombre des grains développés au long d'une trajectoire devient plus grand. La présence et la longueur de la trajectoire sont donc mieux définies.

d. L'épaisseur de l'émulsion. En ce qui concerne les recherches relatives à la physique nucléaire et aux rayons cosmiques, cette épaisseur doit être aussi grande que possible.

Comme suite aux travaux de Taylor et Wilkins, les Sociétés Ilford et Kodak ont fabriqué en série les plaques « Ilford R 2 », « Kodak plate α » et « Kodak plate proton », qui satisfont à peu près aux conditions précédentes. L'épaisseur de l'émulsion peut atteindre 50 μ, ce qui permet de se passer du support de verre.

2° *Espacement moyen des grains développés.* — La statistique montre que l'espacement moyen des grains est plus grand pour les protons que pour les particules α. Le cas des deutons est intermédiaire entre les deux précédents. Wilkins a expliqué cet effet en supposant que les grains subissent l'influence de la particule ionisante au voisinage de sa trajectoire.

3° *Désensibilisation et sensibilisation.* — Pour atténuer le voile, surtout d'origine chimique, qui gêne l'observation des trajectoires, on peut désensibiliser la plaque, dans un bain approprié, avant le développement. D'autre part, Mlle Blau a découvert qu'en désensibilisant la plaque, avant l'action des protons, au moyen du jaune de pinacryptol, l'espacement moyen des grains devient aussi petit qu'avec les particules α. Dans certains cas, les plaques peu sensibles aux protons pourraient être sensibilisées par ce traitement.

Les auteurs ont essayé de se servir des plaques « Lumière » pour enregistrer les trajectoires individuelles des rayons α bien canalisés du polonium. Ils ont trouvé que les plaques « Tons noirs » et « Micro » donnent un résultat positif. La distribution du nombre des trajectoires, en fonction de la longueur et du nombre de grains sur la trajectoire, est analogue à la distribution d'intensité pour une raie optique d'une demi-largeur égale à 15 pour 100.

Si l'on suppose : 1° que les grains sont sphériques, 2° que, contrairement à l'hypothèse de Wilkins, les grains développés au long de la trajectoire ont été effectivement traversés par la particule α, 3° que tous les grains ainsi traversés se trouvent développés, on peut calculer théoriquement le parcours moyen des particules α du polonium dans l'air. On fait alors intervenir les valeurs calculées des pouvoirs d'arrêt du bromure d'argent et de la gélatine, ainsi que le rayon moyen des grains de la plaque, tel qu'il est donné par le fabricant. Le tableau suivant montre que le parcours moyen ainsi calculé est égal, à 1 pour 100 près, à la valeur 3,85 cm obtenue par d'autres méthodes plus précises.

Plaque.	Longueur la plus probable.	Nombre de grains le plus probable.	Rayon moyen.	Parcours dans l'air (calc. en cm.). AgBr.	Gélatine.	Total.
Tons noirs...	25,0μ	7,5	0,3μ	0,75	3,14	3,89
Micro.......	23,5μ	7,0	0,4μ	0,93	2,90	3,83

Cette concordance justifie les hypothèses précédentes.

Plus la trajectoire est longue, plus l'espacement des grains sur la trajectoire est grand et plus leur grosseur est petite. Pour chaque nombre moyen de

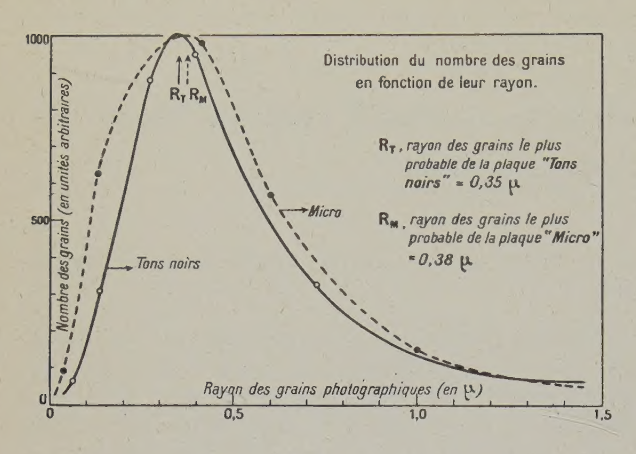


Fig. 1.

grains, il existe une « valeur la plus probable » de la longueur de la trajectoire. Inversement, à partir des mêmes hypothèses, et en admettant la valeur 3,85 cm pour le parcours moyen des rayons α du polonium, on peut calculer le rayon des grains en fonction de leur nombre moyen sur la trajectoire. On peut déduire la distribution du nombre des grains dans l'émulsion en fonction de leur rayon (*voir* figure ci-contre). Ainsi, l'étude des particules ionisantes à l'aide de l'émulsion photographique conduit à une méthode indirecte permettant la détermination de la distribution des grains à l'état vierge.

D'après la théorie de Gurney et Mott, la formation de l'image latente comprend deux phases, caractérisées respectivement par l'apparition d'une photoconductivité et d'une conductivité électrolytique. La différence essentielle entre les effets du photon et de la particule ionisante réside dans la première phase. Le photon excite Ag Br et fait passer l'électron dans la bande de conduction, ce qui est essentiel pour former le centre d'accumulation de l'argent. Dans le cas d'une particule ionisante, l'énergie est considérablement plus grande que celle du photon; la plus grande partie de cette énergie est utilisée pour ioniser les molécules de bromure d'argent, et une petite fraction seulement pour amener les électrons dans la bande de conduction. Cette fraction est seule efficace pour la formation de l'image latente. Quand on passe de la particule α au proton, l'énergie est en général plus petite et la fraction efficace n'est pas suffisamment grande pour que tous les grains traversés soient développables, ce qui pourrait expliquer le grand espacement apparent des grains sur la trajectoire du proton. L'explication de l'action du jaune de pinacryptol pourrait probablement être recherchée dans le sens d'une augmentation de la fraction efficace de l'énergie cédée au bromure d'argent.